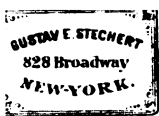


QC  
297  
J94  
+



QC  
297  
J94  
+

CORNELL  
UNIVERSITY  
LIBRARY





QC 297.J94 Cornell University Library

## Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannte



3 1924 005 567 049 001 001

## DATE DUE

[illegible]





Die

# Licht- und Wärmestrahlung

verbrennender Gase.

Von

**Dr. Robert von Helmholtz.**

---

Gekrönte Preisarbeit  
des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Deutschland (Berlin).

---

**Berlin.**

Verlag von Leonhard Simion.

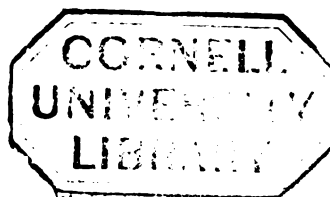
1890.

(A)

KB

QC  
297  
J94+

A. 33044





Als die ersten Correcturbogen des nachfolgenden Aufsatzes ankamen, lag der Verfasser schon auf seinem Sterbebett. Mir, als seinem Vater, ist also die traurige Pflicht zugefallen die Drucklegung zu überwachen. Er hatte gehofft die letzte Hälfte des Aufsatzes noch durchzuarbeiten und zu vervollständigen; und hatte schon Versuche mit einigen anderen Brennstoffen ausgeführt. Auch ist manches nicht ganz fertig, weil die Frist, die der Preisbewerbung gesetzt war, zwang sich bei einigen Punkten mit vorläufigen Bestimmungen zu beruhigen, die bei reichlicherer Zeit hätten sorgfältiger und sicherer ausgeführt werden können; hieran läßt sich nun nichts mehr ändern. Auch kenne ich seine Absichten in dieser Beziehung nicht genau genug; denn er pflegte ganz selbständig zu arbeiten, und holte sich selten bei mir Rath. Erst wenn er die Sachen zu Papier gebracht hatte, pflegte er sie mir zu zeigen und mit mir darüber zu sprechen. Meine Sorge mußte sich also auf Aenderungen sichtlicher Fehler des Abschreibers beschränken, beziehlich einzelner Undeutlichkeiten der Darstellung, von denen ich annehmen kann, daß der Verfasser sie selbst beim Durchsehen der Druckbogen in ähnlicher Weise geändert haben würde.

**H. v. Helmholtz.**





## Vorwort.

---

Die vorliegende Arbeit ist angeregt durch die vom „Verein zur Beförderung des Gewerbflusses“ am 3. Januar 1887 gestellte 5. Honorarausschreibung, betreffend „Die Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase“. In den im Sitzungsbericht vom 6. Dezember 1886 gegebenen Motiven zur Wahl dieses Themas ist darauf hingewiesen worden, „daß dabei vorläufig von technischen Zwecken noch abzusehen sei, und eine rein wissenschaftliche Grundlage geschaffen werden müsse“. Hierauf fußend erlaubt sich Verfasser eine rein physikalische Untersuchung vorzulegen, die ganz in der Weise solcher geschrieben ist.

Verfasser ist weit davon entfernt, eine erschöpfende Darstellung des Gegenstandes geben zu wollen, hat sich vielmehr in seinen eigenen Versuchen fast gänzlich auf die Frage nach der Gesamt-Strahlung verbrennender Gase beschränkt. In der That ist das ganze durch das Thema umschriebene Gebiet ein so weites und auf so mannigfaltigen Wegen zugängliches, daß der zur Verfügung stehende Zeitraum, selbst wenn er ganz hätte ausgenutzt werden können, schwerlich hingereicht haben würde, alle in Betracht kommenden Fragen mit einigem Erfolge anzugreifen. Insbesondere erheischen alle rein optischen Licht-Messungen Versuchsausrüstungen und subjective Beobachtungsmethoden, die so gänzlich verschieden sind von den zur Untersuchung der Wärme-Strahlung gebrauchten, daß Licht- und Wärmestrahlung, wenn auch objectiv dasselbe, doch mit Recht als zwei getrennte Gebiete der Physik betrachtet werden, und schwer gleichzeitiger Behandlung zu unterwerfen sind.

Als am dringendsten einer Bearbeitung bedürftig erschien Verfasser die Frage: von welchen Bedingungen hängt der Betrag derjenigen Energie ab, welche bei der Verbrennung einer bestimmten Gasmasse von dieser ausgestrahlt wird, und wie groß ist das Verhältniß dieses Betrages zur gesammten Energie der Verbrennung, d. h. dem „totalen Wärmeeffekt“ derselben Gasmasse? Wenn nämlich auch

so manche vorzügliche Untersuchung vorliegt, welche über die Qualität der Gas- und Flammenstrahlung ein erwünschtes Licht verbreitet, so fehlen bisher fast gänzlich messende Versuche über die Quantität dieser Strahlung.

Zur Lösung dieser Aufgabe war es nothwendig, ein Instrument zu besitzen, welches erlaubte, die mit demselben beobachtete Strahlung in absolutem Energiemaß auszudrücken, eine Forderung, welche nicht unerhebliche Schwierigkeiten bietet und bisher nur in vereinzeltten Fällen erfüllt worden ist. Es mußte daher dem Bau des Mefsinstruments und seiner Calibrirung in absolutem Maß ein erheblicherer Theil der Zeit und Arbeit gewidmet werden, als vielleicht für Erledigung des eigentlichen Themas wünschenswerth gewesen wäre. Um die Darstellung dieses letzteren nicht zu unterbrechen, wurde die Beschreibung des Mefsinstruments nebst der zugehörigen Constantenbestimmung in den abgesonderten „Ersten Theil“ verlegt.

Der zweite und Haupt-Theil trägt den Titel „Die Energie der Strahlung verbrennender Gase“. Es erschien wünschenswerth, in seinem ersten Kapitel einige allgemeine Betrachtungen über strahlende Energie, insbesondere die der Gase, vorzuschicken; dieselben sind zugleich verbunden mit dem Bericht über solche frühere Arbeiten, welche dem Verfasser als die wichtigsten aus dem einschlägigen Gebiet bekannt geworden sind. Dann folgt im zweiten Abschnitt die rein sachliche Beschreibung der eigenen Versuche und das Beobachtungsmaterial. Erst im dritten und letzten Kapitel ist die Discussion desselben unternommen und einige Bemerkungen darüber hinzugesetzt worden, wie Verfasser glaubt seine Resultate in Einklang bringen zu können mit gewissen technischen Erfolgen.

Berlin, 30. December 1888.

**Robert von Helmholtz.**



# Inhaltsverzeichnis.

---

## Erster Theil: Das Meßinstrument und seine Empfindlichkeit in absolutem Maafs.

Seite

### I. Kapitel: Das Bolometer . . . . . 1

§ 1. Beschreibung des Bolometers . . . . .	2
§ 2. Die übrigen elektrischen Apparate . . . . .	5
§ 3. Controle der elektrischen Empfindlichkeit . . . . .	6
§ 4. Vergleich der Temperatur-Empfindlichkeit verschiedener Bolometer . . . . .	7

### II. Kapitel: Messung der Strahlung in absolutem Maafs.

§ 1. Relative Strahlungsmessung . . . . .	9
§ 2. Absolute Strahlungsmessung . . . . .	12
§ 3. Erste Methode der $\mathcal{E}$ -Bestimmung (nach Stefan) . . . . .	14
§ 4. Zweite Methode der $\mathcal{E}$ -Bestimmung . . . . .	16
§ 5. Dritte Methode der $\mathcal{E}$ -Bestimmung . . . . .	25

---

## Zweiter Theil: Die Energie der Strahlung verbrennender Gase.

### I. Kapitel: Allgemeines und Historisches.

§ 1. Ueber die Strahlung aller Körper . . . . .	28
§ 2. Von irregulärer Strahlung . . . . .	30
§ 3. Geometrisches über Strahlung und Absorption von Gasen . . . . .	31
§ 4. Experimentelles über die Strahlung und Absorption nicht brennender Gase . . . . .	35
§ 5. Bisherige Untersuchungen über die Wärmestrahlung verbrennender Gase . . . . .	37

### II. Kapitel: Eigene Versuche.

§ 1. Plan und Anordnung der Versuche . . . . .	42
§ 2. Das Leuchtgas . . . . .	46
§ 3. Abhängigkeit der Strahlung von der Form der Flamme . . . . .	48
§ 4. Abhängigkeit von dem Durchmesser der Flamme . . . . .	48
§ 5. Die Abhängigkeit der Strahlung von der mit dem Leuchtgase gemischten Luftmenge . . . . .	49

§ 6. Mischungen des Leuchtgases mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure . . . . .	Seite 53
§ 7. Einfluß der Vorwärmung der Gase . . . . .	56
§ 8. Strahlung verschiedener Flammen . . . . .	61

### **III. Kapitel: Erklärungsversuche und Folgerungen.**

§ 1. Betrachtungen über den Vorgang der Flammenstrahlung . . . . .	64
§ 2. Vergleich der Strahlung verschiedener Flammen . . . . .	69
§ 3. Die absolute Strahlung der Flammen und ihre Verbrennungswärme . . . . .	70
§ 4. Vergleich zwischen der absoluten Strahlung fester Körper und der von Flammen . . . . .	72
§ 5. Ueber das Heizverfahren mit freier Flammenentfaltung . . . . .	74
§ 6. Zusammenfassung der Resultate . . . . .	77

## Erster Theil.

### Das Meßinstrument und seine Empfindlichkeit in absolutem Maaße.

---

#### Kapitel I. Das Bolometer.

Zur Messung der strahlenden Energie diene in der vorliegenden Arbeit nicht die Thermosäule, welche Melloni, Tyndall, Magnus und die große Mehrzahl der späteren Beobachter zu analogen Untersuchungen gebraucht haben, sondern ein Instrument, dem Langley den Namen Bolometer gegeben hat. Dasselbe beruht auf dem bekannten Princip, daß die Temperaturänderungen von Metallen mittelst der gleichzeitigen Aenderung ihres elektrischen Leitungsvermögens galvanometrisch gemessen werden können. Langley hat diese Methode aber speziell für den Zweck ausgebildet, um die sehr kleinen durch Strahlung hervorgebrachten Erwärmungen beobachten zu können. Es diene ihm dazu jene Anordnung der Widerstände, welche man die Wheatstone'sche Brücke nennt: einem Zweig derselben gab er die Form eines sehr dünnen, geschwärzten Metallstreifens, schützte denselben durch ein passendes Gehäuse möglichst vor störenden Temperaturschwankungen, und beobachtete die Ablenkung, welche der Spiegel seines Galvanometers bei Bestrahlung jenes Streifens zeigte. Dasselbe ist offenbar proportional der gebrauchten Stromstärke und die Empfindlichkeit des Bolometers daher scheinbar beliebig groß zu machen.

Welche Empfindlichkeit Langley dabei wirklich erreicht hat, werden wir später angeben. Hier sei nur gesagt, daß es nicht gerade diese war, welche uns veranlaßt hat, das Bolometer der Thermosäule vorzuziehen. Auch ist es unserer Meinung nach falsch, allgemein zu behaupten, daß jenes empfindlicher ist als diese. Doch können wir die eingehenderen Ueberlegungen betreffs dieser Frage hier nicht mittheilen. Die Hauptvorzüge des Bolometers sehen wir vielmehr:

Erstens: in der größeren Schnelligkeit, mit der das Temperatur-Gleichgewicht erreicht wird. Thermosäulen brauchen vermöge ihrer großen Masse beiläufig zehn Minuten, ehe sie die definitive Ablenkung der Nadel hervorbringen. Fast alle Beobachter haben sich daher auf Beobachtung von ersten Ausschlägen beschränkt. Diese sind zu absoluten Messungen aber ungeeignet.

Zweitens: in der sicheren und leichten Controlle der Constanz des Instrumentes, welche es zu absoluten Messungen besonders geeignet machen dürfte.

Drittens: in der bedeutend kleineren bestrahlten Fläche, welche zwar für den hier vorliegenden Zweck ohne Einfluß, für Messung des Wärmespectrums aber von unschätzbarem Werth ist.

Das im Folgenden beschriebene Bolometer war es mir vergönnt, im Laboratorium der Firma „Siemens & Halske“ construiren zu lassen und daselbst auch die Bestimmung seiner Empfindlichkeit auszuführen. Es stellt den ersten Versuch einer neuen Constructionsart dar, welche ich einer Anregung Herrn Werner von Siemens' verdanke. Ursprünglich war dasselbe nicht für die Messung der Flammenstrahlung bestimmt, hätte daher in manchen Punkten etwas vortheilhafter für diesen Zweck gebaut werden können. Da es sich aber sonst vorzüglich bewährt hatte, verwendete ich es, um Zeit zu sparen, unverändert in seiner ersten Gestalt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle öffentlich meinen Dank auszudrücken für das allseitige Entgegenkommen im Laboratorium „Siemens & Halske“, insbesondere aber Herrn Dr. A. Köpsel dankend hervorzuheben, welcher mir bei den auf das Bolometer bezüglichen Arbeiten als technischer Berather und Mitarbeiter die werthvollste Hülfe geleistet hat.

### § 1. Beschreibung des Bolometers.

Das betreffende Bolometer unterscheidet sich von dem Langley'schen und den seitdem construirten hauptsächlich dadurch, daß statt eines Zweiges der Wheatstone'schen Brücke stets zu gleicher Zeit zwei diagonal gelegene bestrahlt werden, und daß durch eine Verschiebungsvorrichtung diese zwei Zweige mit den beiden anderen vorher beschatteten vertauscht werden können. Es ist einleuchtend, daß durch diese Aenderung ceteris paribus eine 4fache Empfindlichkeit der Methode erreicht wird. Um trotzdem dem Bolometer nicht eine zu große räumliche Ausdehnung zu geben, habe ich die elektrisch-diagonalen Zweige örtlich neben einander gelegt.

Das Schema der Schaltung einer derartigen Brücke wird dann das durch Fig. 1 gegebene.

$b_1 b_3$  mögen die belichteten,  $b_2 b_4$  die beschatteten Bolometerzweige,  $K$  die Batterie,  $G$  das Galvanometer sein. Dann geben die Pfeile die Richtung des positiven Stroms an; derselbe nimmt in  $G$  die umgekehrte Richtung, wenn  $b_2 b_4$  bestrahlt,  $b_1 b_3$  bedeckt werden.

Die wirkliche Ausführung der Brücke soll Fig. 2 in natürlicher GröÙe darstellen.

Auf eine runde Ebonitscheibe mit etwas vorstehendem Rande und geeigneten Ausschnitten versehen, sind neben einander zwei kleine Rahmen aus demselben Material und von 1 qcm lichter Weite mittelst der Schraubchen  $s$  befestigt. Auf die Rähmchen sind je zwei Platindrähte von 0,06 mm Dicke und 20 cm Länge parallel aufgewickelt und zwar so, daß sie sich gegenseitig möglichst wenig verdecken. Die Enden der 4 Drähte sind durch die 8 Löcher in den Ecken der Rahmen gezogen und dann ganz nach dem Schema der Fig. 1 verbunden. Wie dort sind die Eckpunkte der Brücke, von welchen die kupfernen Zuleitungsdrähte nach der Batterie und dem Galvanometer

gehen, durch die Zahlen 1, 2, 3, 4 bezeichnet. Einer dieser Endpunkte, hier mit 3 bezeichnet, ist nicht wie die anderen gelötet, sondern besteht in einem Schleifcontact. Dieser war nöthig, weil es unmöglich ist, den Widerstand der Drähte genau von vornherein so abzugleichen, daß das Galvanometer die Null-Lage behält, wenn ein Strom durch die Brücke geht. Auf der Rückseite der Ebonitplatte ist daher ein kleiner Zeiger angebracht, der auf einem etwas dickeren Stück des Brückendrahts gleiten kann. Nachdem Galvanometer und Batterie angeschlossen waren, wurde dieser Zeiger so lange verschoben, bis kein Strom mehr durch das Galvanometer floß. Diese Einstellung blieb ein für allemal. Betreffs der Bolometerdrähte selbst ist noch anzugeben, daß sie bei 0,06 Ampère: 8,8 Ohm Widerstand hatten, daß sich dieser nach eigenen Messungen um 0,27 % pro Grad Celsius (leider statt der normalen 0,4 %) änderte, und daß sie elek-

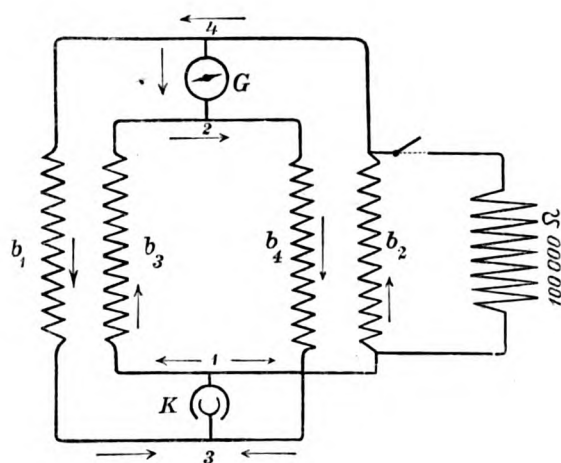


Fig. 1.

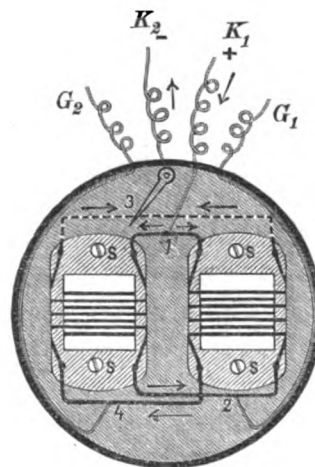


Fig. 2.

trolitisch mit Platinschwarz überzogen waren. Die beschriebene Ebonitplatte wurde in die Mitte eines Messingrohres eingesetzt, durch welches hindurch die 4 Zuleitungen nach den auf derselben befindlichen 4 Klemmschrauben führten (siehe Fig. 3 und 4). Das Innere des Rohrs auf der Vorderseite des Bolometers war nach dem Prinzip der Langley'schen Bolometerhülsen durch mehrere Schirme in einzelne Abschnitte getheilt, um den Luftzug von den Drähten abzuhalten. Ein jeder Schirm bestand auf der der Strahlung zugekehrten Seite aus weißem Kartonpapier, auf der dem Bolometer zugekehrten aus geschwärzten Kupferblech; in jedem waren ferner zwei Oeffnungen von 1 qcm korrespondirend den Oeffnungen der Ebonitrahmen ausgeschnitten. Nur der den Drähten zunächst befindliche hat 9 mm Oeffnung, um jede Bestrahlung des Ebonits zu vermeiden. Die hinter den Drähten befindliche Hälfte der Röhre war leer, könnte aber, wenn man das Instrument in einer Nullmethode von hinten ebenfalls bestrahlen lassen will, entsprechend behandelt werden. Ich habe die Röhre hinten einfach durch einen berußten Deckel abgeschlossen; einen Spiegel habe ich aus bestimmten Gründen

nicht im Deckel angebracht, obgleich dieser die Empfindlichkeit nahe verdoppeln würde. In dieser Weise abgeschlossen ist das Bolometer absolut unempfindlich gegen (selbst durch Fächeln hervorgebrachten) Luftzug. Auch ist Dank den Papier-Kupfer-Diaphragmen asymmetrische Erwärmung der Röhre, selbst bei dauernd einseitiger Bestrahlung, so gut wie vollständig vermieden. Das Bolometerrohr liegt, wie Fig. 3 und 4 zeigt, auf 3 Lagern, die unten eben geschliffen auf einem Messingtischchen zwischen Führungsstangen gleiten können und eine Bewegung des Rohrs senkrecht zu seiner Achse gestatten. Letztere wird durch Drehung einer Schraube ohne Ende herbeigeführt, die unter dem Tisch liegt und in deren spiralförmige Nute ein Stift eingreift, der die ganze Röhre mit sich hin- und herführt. Durch Anschläge an beiden Seiten ist die Bewegung so begrenzt, daß bald die eine Bolometerseite, bald die andere genau hinter die Öffnung eines an der Vorderkante des Tisches fest geschraubten Diaphragmas (das

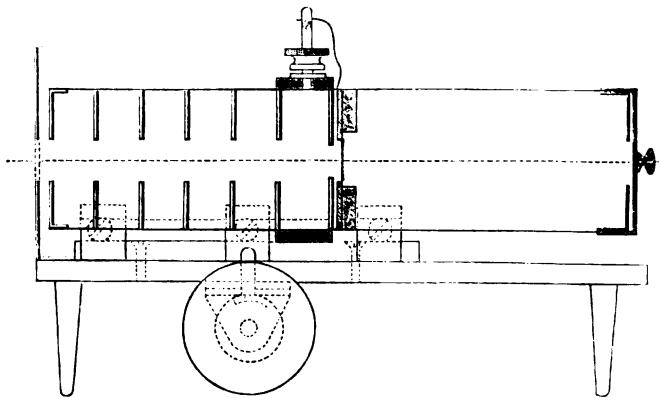


Fig. 3. Schnitt A B.

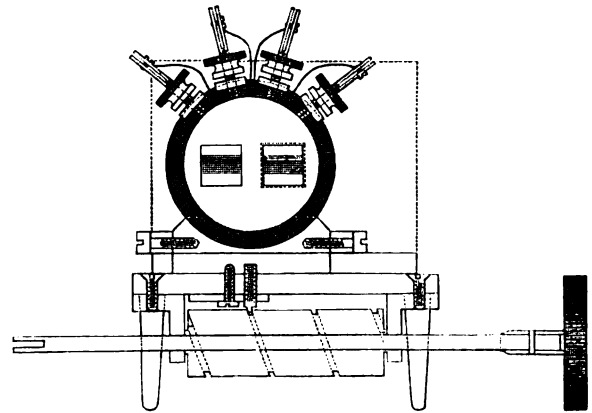


Fig. 4. Schnitt C D.

auf der Figur 4 punktirt ist) zu liegen kommt. In den Grenzlagen also ist eine Seite frei bestrahlt, die andere durch das feste Diaphragma verdeckt.

Dieser ganze Apparat muß, weil er aus gut leitendem Metall besteht, noch in einen Holzkasten gesetzt werden, um ihn vor seitlichen Strahlungen zu schützen; die Achse der Schraube ohne Ende ragt aber aus ihm heraus und kann daher von außen gedreht werden. Der Kasten hat an der Vorderseite ein Fenster, welches mit einem Schieber verschlossen werden kann, wenn die Strahlung abgeschlossen werden soll.

Der Apparat, wie er eben beschrieben, ist vollständig leicht transportierbar und braucht, um an beliebiger Stelle sofort in Funktion zu treten, nur an ein Daniell-Element und ein Galvanometer angeschlossen zu werden, ohne irgend welche weitere Vorichtsmaßnahmen. Die Langley'schen Bolometer erheischen bekanntlich noch den Anschluß der Compensationswiderstände (d. h. die beiden anderen Brückenarme), welche ihrerseits in gleichmäßig temperirten Räumen lagern müssen. Die hierdurch außerhalb des Bolometers liegenden 3 Eckpunkte der Brücke müssen dann sorgfältig umwickelt und vor Thermostromen geschützt werden. Das ist bei diesem Bolometer ganz un-

nöthig. Dagegen waren anfänglich noch einige Mifsstände zu bemerken, welche durch die eigenthümliche Construction dieses Bolometers bedingt waren.

Trotzdem die Brücke sorgfältig mittelst des beschriebenen Schleifcontacts abgeglichen war, war das Galvanometer für andere Stromstärken, als die zufällig bei der Ausgleichung gebrauchte von 0,05 Ampère nicht ganz stromlos. Darum muß der Spiegel des Galvanometers durch astasirende Magnete in der Skala gehalten werden, was aber keine Nachtheile zu haben scheint.\*)

Der besprochene Uebelstand kann seinen Grund nur darin haben, daß die verschiedenen Brückenzeige durch den Strom in nicht ganz gleicher Weise erwärmt, daher in ihren gegenseitigen Widerstandsverhältnissen verschoben werden. Die einzelnen Zeige, obgleich vom selben Specimen Draht genommen, hatten also jedenfalls nicht genau gleiche Temperaturcoefficienten. Daraus folgt der weitere Uebelstand, daß die Null-Lage der Nadel mit der Temperatur des Zimmers langsam wandert, ein Fehler, den übrigens alle bisher beschriebenen Bolometer zeigen. Meistens beträgt dieser „Drift“ weniger als 1 Skalentheil pro Minute. Sollte es einmal darauf ankommen, den Drift ganz zu vermeiden, so kann dies dadurch geschehen, daß man ein geeignetes Widerstandsstück eines der Brückenzeige durch Neusilber ersetzt und dadurch die Verschiedenheiten der Temperaturcoefficienten aufhebt. Dieses habe ich bei einem anderen Bolometer einmal mit Erfolg versucht.

Eine andere, mir zuerst ganz unerklärliche Eigenschaft des 4fachen Bolometers bestand anfänglich in Folgendem: Bei der Verschiebung mittelst der Schraube ohne Ende zeigte das Bolometer auch ohne Bestrahlung stets einen bleibenden, ziemlich constanten Ausschlag von einigen Skalentheilen. Nach vielen Versuchen fand sich, daß die Röhre dabei ein klein wenig um ihre Längsachse gedreht wurde, und daß man diesen Ausschlag bis zu Hunderten von Skalentheilen beliebig vergrößern kann, wenn man das Instrument neigt. Es war dies so regelmäßig, daß man hätte den Neigungswinkel aus dem Ausschlag ermitteln können. Der Grund davon scheint mir in Folgendem zu liegen. Durch den Strom werden die Drähte erwärmt, durch die Drähte wiederum die Luft in der innersten Rohrabtheilung; die erwärmte Luft legt sich in horizontalen Schichten in den oberen Theil des Rohrs; wird dieses gedreht, so kommt eine Bolometerseite in wärmere Luftschichten als die anderen, was den Ausschlag verursacht. In Folge dessen verschwand der bei der Verschiebung eintretende Ausschlag vollständig, als 1. die Führungen und der Messingtisch genauer geschliffen waren, 2. die beiden Bolometerseiten durch eine senkrechte Wand getrennt wurden, ohne aber ganz von einander abgeschlossen zu werden, 3. die Stromstärke unter 0,075 Ampère gehalten wurde. Diese Grenze habe ich später immer eingehalten, meistens aber nur 0,062 Ampère gebraucht.

## § 2. Die übrigen elektrischen Apparate.

Der Strom wurde geliefert von 2 sogenannten Kieselguhr-Daniell-Elementen. Bei diesen befindet sich das Kupfervitriol innerhalb eines Thongefäßes; das äußere

---

\*) Bei neueren Bolometern ähnlicher Art ist der betreffende Schleifcontact nach außen verlegt, so daß er mit der Hand jederzeit leicht regulirt werden kann. Dadurch fällt obiger Uebelstand fort.



Gefäß ist fast ganz mit durch verdünnte Schwefelsäure angefeuchtetem Kieselguhr angefüllt. Auf letzterer steht ein Zinkcylinder noch von der Säure bedeckt.

Diese Elemente haben weniger als 5 Ohm Widerstand, und ich konnte sie wochen-, selbst monatelang mit 0,04 bis 0,01 Ampère geschlossen stehen lassen, nur von Zeit zu Zeit Kupfervitriolkrystalle und etwas Schwefelsäure zufügend; ein Unterbrechen des Stromes bedingt bei allen Bolometern nach dem Wiederschluß ein etwa 1/4ständiges starkes Wandern der Nadeln; es war mir daher sehr angenehm, dieses vermeiden zu können.

Als Galvanometer verwandte ich ein astatisches Glockengalvanometer von Siemens & Halske. Es wurden die Rollen mit dicken Drähten hinter einander geschaltet, so daß ihr Widerstand = 5,6 Ohm war. Diese Astasirung durch darunter liegende Magnete war meist derartig gewählt, daß bei 2,7 m Skalenentfernung 1 mm einem Strom von  $8,1 \cdot 10^{-9}$  Ampère entsprach. Die Dämpfung ist bei diesen Instrumenten sehr stark; bei plötzlichen Stromänderungen zeigte das meine 2 Umkehrpunkte und brauchte 20 Sekunden bis zu voller Beruhigung; mit dem Bolometer verbunden, ging es aus thermischen Gründen aperiodisch in die Ruhelage über, was je nach der Größe des Ausschlags 1 bis 2 Minuten dauerte.

### § 3. Controle der elektrischen Empfindlichkeit.

Eines der wichtigsten Probleme beim Arbeiten über strahlende Wärme ist die Reduction der beobachteten Galvanometerausschläge auf gleiche Empfindlichkeit, zumal wenn man nicht relative, sondern absolute Messungen im Auge hat. Wie leicht zu übersehen, ist die Empfindlichkeit ein und desselben Bolometers, als elektrisches Instrument betrachtet, proportional erstens dem Hauptstrom, zweitens der Empfindlichkeit des Galvanometers. Langley hat daher den Hauptstrom dauernd gemessen; betreffs des Galvanometers aber entweder die Schwingungsdauer annähernd beobachtet, oder in längeren Zwischenräumen die Ausschläge auf Ampères zurückgeführt, im Uebrigen aber angenommen, daß die Empfindlichkeit während der Beobachtungszeit constant bliebe. Dieses ist aber bei so stark astasirten Galvanometern, wie sie für Bolometer gebraucht werden, nicht zutreffend, selbst nicht innerhalb weniger Minuten. Indem ich mir nun sagte, daß das Bolometer nichts Anderes messen soll als den Bruchtheil, um den sich die Widerstände in der Brücke ändern, habe ich eine sehr bequeme Empfindlichkeitscontrole darin gefunden, daß ich einen der Bolometerwiderstände um einen beliebigen, aber immer gleichen Bruchtheil ändere, und die Größe des Ausschlags beobachte. Dies geschieht dadurch, daß, wie in Fig. 1 angedeutet, einem der Brückendrähte 100 000 Ohm parallel geschaltet werden, so daß sein Widerstand dadurch um 0,000088 abnimmt. Ich nenne diejenige Empfindlichkeit des Systems „normal“, bei welcher der dadurch hervorgerufene Ausschlag  $E = 100$  Skalentheilen ist.

Findet sich ein anderer Werth, so wird jede Beobachtung mit  $\frac{100}{E}$  multipliziert und so auf die normale Empfindlichkeit reducirt. Meist ist mein Galvanometer so astasirt, daß  $E$  zwischen 100 und 200 liegt; meine normale Empfindlichkeit ist daher

nicht meine größte. Ich kann diese  $E$ -Bestimmung beliebig oft machen, bei genauen Messungen wiederhole ich sie nach jeder Beobachtung, und es war möglich, durch sie Beobachtungen, die mit einem ganz anderen Galvanometer, ganz anderen Skalenabständen, an ganz anderem Orte gemacht, bei welchen kurz Alles gewechselt war, außer dem Bolometer und der 100 000 Ohmrolle selbst, ohne Weiteres auf einander zu reduciren.

Wenn ich trotzdem noch in den Hauptstrom ein ampèremessendes Instrument (Torsionsgalvanometer von Siemens & Halske) eingeschaltet habe, so geschieht dies lediglich aus folgender Rücksicht: Es wird nur dann streng richtig sein,  $E$  als Maaß für die Empfindlichkeit des Bolometers zu brauchen, wenn das Verhältniß des Widerstands von 100 000 Ohm zu dem parallel geschalteten Bolometerzweig immer genau dasselbe bleibt. Dieses Verhältniß ist aber in gewissem Grade von der Temperatur der beiden Drähte abhängig, zumal der Bolometerzweig aus Platin, der 100 000 Ohm-Widerstand aus Neusilber besteht. Die Temperatur des letzteren ist bestimmt durch die Temperatur des Zimmers, die des ersteren außer durch diese noch durch die Stromstärke. Denn, wie ich durch Widerstandsmessungen ableiten konnte, genügen die von mir gebrauchten Ströme, trotzdem sie 0,07 Ampère nie überschritten, doch, um die Bolometerdrähte um mehrere Grade über die Umgebungstemperatur zu erwärmen.

Aus diesem Grunde muß für Normalbestimmungen, die auf 1 % genau sein sollen, eine bestimmte Hauptstromstärke, z. B. 0,062 Ampère und womöglich eine bestimmte Zimmertemperatur, z. B. 20° Celsius, eingehalten werden.

Zwar ist es leicht, die Temperaturcorrection für  $E$  aus den Coefficienten des Platins und Neusilbersdrahts abzuleiten, nämlich 0,23 % pro Grad Aenderung der Zimmertemperatur; dieselbe wird auch bei Normalbestimmungen berücksichtigt. Aber wir werden sehen, daß auch die thermische Empfindlichkeit des Bolometers vielleicht mit der absoluten Temperatur der Drähte, jedenfalls aber mit dem Grad ihrer Erhitzung also der Stromstärke sich ändert.

In den allermeisten Fällen genügt indessen ohne Weiteres die sehr bequeme  $E$ -Bestimmung zur Controlle der Empfindlichkeit des Instruments.

#### § 4. Vergleich der Temperaturempfindlichkeit verschiedener Bolometer.

Aus der elektrischen Empfindlichkeit  $E$  läßt sich zwar nicht die Empfindlichkeit des Bolometers gegen Strahlung, aber doch diejenige gegen Temperaturveränderungen ableiten. Wenn einer der Drähte um einen Grad Celsius erwärmt wird, so erleidet sein Widerstand  $b$  eine Aenderung von 0,0027  $b$ .

Die Nebenschaltung von 100 000 Ohm entspricht einer Aenderung von 0,000088  $b$ , könnte also ersetzt werden durch eine Temperaturabnahme von 0,0325°. Da hierbei ein Ausschlag von 100 Skalentheilen erfolgt, so entsprach 1 Skalentheil der Temperaturänderung eines Drahts um 0,000325°. Bei dem 4fach gebauten Bolometer braucht aber jeder der Drähte nur um den vierten Theil erwärmt zu werden, d. h. es ist 1 Skalentheil = 0,000081° Celsius.

Ich wiederhole noch einmal, daß die Festsetzung dieser Empfindlichkeit als normaler ganz willkürlich ist, und daß ich meist etwas größere gebraucht habe. Doch habe ich auf Grund dieser Zahl mein Bolometer mit dem Langley'schen und einigen anderen verglichen. Das Resultat hat, wie ich gleich bemerke, meine Erwartungen nicht ganz erfüllt.

Obgleich nämlich Langley nur ein einfaches Bolometer gebraucht hat, giebt er in der Abhandlung „On the temperature of the surface of the moon“\*)  $0,000016^{\circ}$  Celsius pro Skalentheil an, und in den Messungen „on hitherto unrecognized wave-lengths“\*\*) sagt er gar, daß er ein Millionstel Grad noch erkennen könne, freilich nur durch Schätzung von zehntel Skalentheilen (also  $1 \text{ Skalentheil} = 0,00001^{\circ}$ ). Er übertrifft also die normale Empfindlichkeit meines Bolometers um das 5 bis 8fache.

Ein genauerer Vergleich der von ihm angegebenen Daten ergibt freilich, daß dieses Resultat ganz ausschließlich seinem Galvanometer zu danken ist. Er besaß ein äußerst leicht gebautes Instrument nach Thomson'schem Modell, welches er so stark astasirte, daß er mit nur  $5 \cdot (10^{-10})$  Amp. einen Skalentheil Ausschlag erzielte, das ist eine 16 mal größere Empfindlichkeit als meine, und wenn man die Skalenabstände in Rechnung zieht, sogar eine 40fache. Natürlich hätte ich auch die Astasirung meines Bolometers beliebig steigern können, aber bei schweren Glockengalvanometern wird dann die Schwingungsdauer der Nadel zu groß und die Messung ganz unsicher.

Ferner ist der Berechnung der Empfindlichkeit von Langley die Stromstärke  $0,01$  Ampère zu Grunde gelegt. Nach den Versuchsdaten hat er aber wenigstens in den Messungen „über bisher unbekannte Wellenlängen“ höchstens  $0,045$  Ampère gebraucht, und hier, wo es sich um die schwächsten Wirkungen handelt, hat er doch wohl so große Ströme, wie es bei dem benutzten Bolometer irgend vorthellhaft war, angewendet. Es scheint daher jene Empfindlichkeit mehr eine theoretisch berechnete, als eine praktisch angewendete zu sein. Jedenfalls ist durch die größere Stromstärke und viel stärkere Astasirung der Unterschied gegen mein Bolometer vollständig erklärt. Von späteren Bolometern läßt sich zum Vergleich heranziehen hauptsächlich das von W. H. Julius („Het Warmtespectrum en de trillingsperioden der Moleculen van enige Gassen.“ Utrecht, van Bockhoven. 1888); derselbe brauchte ein Rosenthal'sches Galvanometer, das für  $3,7 \cdot (10^{-9})$  Ampère pro Skalentheil astasirt war, und wendete  $0,13$  Ampère als Hauptstrom an. Hieraus, aus seinen Daten über die Widerstände und dem als normal angenommenen Temperaturcoefficient  $0,004$  läßt sich berechnen, daß  $1$  Skalentheil  $0,000059^{\circ}$  Celsius bedeutete, was meiner Normal-Empfindlichkeit sehr nahe kommt. Der Grund davon, daß das einfache Bolometer dem 4fachen gleichkommt, liegt auch hier in der doppelten Stromstärke und doppelten Astasirung, die Julius verwendete.

Ueber das Bolometer von Ångström (Wied. Ann. 26, p. 253) sind nicht genügende Daten vorhanden, um es auf dieselbe Weise mit dem meinigen vergleichen zu können. Indessen giebt Ångström seine Empfindlichkeit in absolutem Strahlungsmaß  $= 556 \cdot (10^{-9})$  cal. sek. qcm für jeden Strahlentheil. Auch ich habe diese Zahl in

\*) Amer. Acad. of Science. Octb. 1884.

\*\*) Ann. Chim. Phys. (6) 9. 1886. p. 455.

später zu erörternder Weise für mein Instrument =  $533 \cdot (10^{-9})$  cal. sek. qcm gefunden. Es geht daraus hervor, daß auch diese beiden Bolometer fast genau gleich empfindlich waren.

H. Rubens endlich giebt als theoretische Temperatur-Empfindlichkeit seines Bolometers in einer kürzlich erschienenen Dissertation  $0,0002^{\circ}$  Celsius pro Skalentheil an, also eine geringere, als die eben genannten. Ich habe diese Zusammenstellungen gemacht, um zu zeigen, was die besten bisherigen Bolometer thatsächlich geleistet haben, und daß mein Bolometer trotz schwächerer Ströme und Astasirung sie gerade erreichte. Letztere anzuwenden, ist aber ein großer Vorthail, wenn es sich weniger um sehr große Empfindlichkeit, als um Sicherheit und Vergleichbarkeit der Messungen handelt.

## Kapitel II. Messung der Strahlung in absolutem Maaß.

### § 1. Relative Strahlungsmessung.

Im vorigen Abschnitt wurden die Daten gegeben, welche das Bolometer als elektrisches Instrument definirten, welches Widerstandsänderungen der Drähte durch Temperaturänderungen hervorgebracht, in vergleichbarer Weise zu beobachten erlaubt. Soll es aber seine eigentliche Aufgabe erfüllen, nämlich die Energie von beliebiger Strahlung zu messen, so sind noch einige weitere Bedingungen einzuhalten:

1. Ausschläge des Galvanometers sollen dadurch und nur dadurch erfolgen, daß die Oeffnung des vorderen festen Diaphragmas freigelegt wird, wodurch Strahlung von einem bestimmt umgrenzten Bezirk des äußeren Raums zu der einen Drahthälfte gelangen kann, während die andere Hälfte durch einen seitlichen Theil des festen Metallschirms verdeckt bleibt. Wirksam ist nur die Differenz zwischen der Strahlung dieses Stück Schirms und der durch das geöffnete Loch eindringenden Strahlung. Damit erstere = 0 gerechnet werden kann, muß also der vordere Schirm mit den Drähten gleiche Temperatur haben, darf also nicht seinerseits durch Strahlung erwärmt werden. Hiervor schützte ihn der Holzkasten in genügender Weise. War keine strahlende Quelle im Zimmer vorhanden und das Bolometer nicht etwa gegen das Fenster gerichtet (in welchem Fall im Winter kleine negative, im Sommer positive Ausschläge erfolgen), so blieb bei der Verrückung die Nadel ganz still stehen.

2. Soll die Energie des durch die vordere Oeffnung eindringenden Strahls wirklich gemessen werden, so müssen die Ausschläge proportional sein der Intensität dieser Strahlung. Dieses war zu controliren. Es geschah dadurch, daß in einen Schirm 3 Löcher geschnitten wurden, hinter denen eine Argand-Flamme brannte. Die Summe der Strahlungen der einzelnen geöffneten Löcher mußte dann gleich der Strahlung der gleichzeitig geöffneten sein. Dieses traf genau ein, denn es strahlte:

Loch No. 1	Skalentheile	43
" "	2	" 39
" "	1 u. 2	" 82
" "	3	" 12
alle 3 Löcher	"	94.

Eine indirecte Controle bildet die Bestätigung des Gesetzes, daß der Ausschlag  $S$  umgekehrt proportional sei dem Quadrat der Entfernung  $a$  der Strahlungsquelle von den Drähten. Folgendes ist eine derartige Versuchsreihe, die mit einer Glühlampe ausgeführt wurde.

$a =$	$S =$	$a^2 S =$
800 mm	186,5	119,3
700 „	245	120,2
600 „	348	125,2
500 „	493	123,3
400 „	767	122,7.

Die Constanz der Producte ist nicht ganz vollkommen, weil bei diesen Messungen verschiedene Fehler eingehen können. Immerhin kann man behaupten:

Nicht zu große Ausschläge sind der Intensität der auf die Drähte fallenden Strahlung genau proportional.

3. Damit aber diese letztere wiederum proportional sei der überhaupt das Bolometer treffenden Strahlung ist noch eine geometrische Bedingung festzuhalten: Die Wärmequelle, deren Strahlung gemessen wird, muß ganz und völlig von jedem Theil der zu bestrahlenden Drahtstücke aus sichtbar sein; mit anderen Worten, die Diaphragmen dürfen keine Halbschatten auf die Drähte werfen. Nur dann hat das Strahlenbündel in seinem ganzen in Betracht kommenden Querschnitt gleiche Intensität.

Leider ist vermöge dieser Bedingung durch die Kleinheit der vorderen Oeffnungen nur ein verhältnißmäßig enger Kegel umschrieben. Hätte ich bei der Construction des Bolometers an die Form von Flammen gedacht, würde ich den Diaphragmen andere Formen gegeben haben. So war es nicht mehr zu ändern, nachdem die in Folgendem zu beschreibende Constantenbestimmung für das Instrument, so wie es einmal war, gemacht war. Daher mußte die Höhe der Flammen eine je nach der Entfernung beschränkte sein.

4. Eine andere sehr wichtige Frage aber ist es, ob bei verschiedenartigen Quellen, welche Strahlung von verschiedener Wellenlänge und Farbe aussenden, das Bolometer ebenfalls auf gleiche Energien gleich reagirt; mit anderen Worten, ob die Drähte keine selective Absorption ausüben, sondern von allen Strahlengattungen gleiche Bruchtheile absorbiren. Ein Beweis dieser Eigenschaft ist überhaupt noch für keinen Körper geliefert. Man nimmt sie für Ruß, Platinschwarz u. A. einfach an. Eine begrenzte Bestätigung der Richtigkeit für die Bolometerdrähte wird sich aus dem Späteren ergeben, und ist dieses wenige schon als Erfolg zu verzeichnen.

5. Endlich ist es aber noch zu prüfen, ob die Absorptionskraft der Drähte in der Zeit unverändert bleibt, oder ob etwa Schwankungen der Strahlungsempfindlichkeit vorkommen. Es wurde schon im vorigen Kapitel angedeutet, daß solche in der That zu bemerken sind, und zwar, wenn die Stärke des Hauptstroms sich ändert:

Es hat sich gezeigt, daß die thermische Empfindlichkeit nicht ganz proportional bleibt der elektrischen  $E$ , sondern etwa um 1 % gegen diese zurückbleibt, wenn der

Bolometerstrom von 0,002 auf 0,003 Ampère steigt und umgekehrt. Den Grund dieser Erscheinung sehe ich in Folgendem: Wir hatten Beweise, daß vermöge der Erwärmung der Drähte durch den Strom eine regelmäßige Luftcirculation im Inneren des Bolometerrohrs entsteht. Diese wird stärker, wenn der Strom wächst, und es ist verständlich, daß dann auch ein relativ größerer Theil der zugestrahlten Wärme von den Drähten an die Luft abgegeben wird, also kleinere Strahlungserwärmungen eintreten. Aus diesem Grunde wurde der Hauptstrom constant erhalten, resp. kleine Correctionsrechnungen (1 % pro 0,001 Ampère) angebracht. Ob auch bei Aenderungen der absoluten Temperatur der Zimmerluft die thermische Empfindlichkeit sich merklich ändert, habe ich nicht sicher constatiren können. Theoretisch muß allerdings ein wärmerer Körper unter dem Einfluß der gleichen Strahlung sich weniger erwärmen als ein kalter. Doch ließe sich die Aenderung messend nur verfolgen, wenn man eine Normal-Wärmequelle besitzt, über deren Constanz man ganz sicher sein kann, was bekanntlich ein schwieriges Problem ist. Von Zeit zu Zeit habe ich die von Hefner-Alteneck'sche Amyl-Acetat-Lampe als Controle für das Gleichbleiben des Bolometers benutzt. Temperaturcorrectionen lassen sich aber natürlich aus der Strahlung einer Flamme nicht ableiten. Ich habe daher immer einfach die Zimmertemperaturen notirt.

Folgendes die Controlbestimmungen:

Datum der Beobachtungen.	Zimmertemperatur.	Strahlung.	Entfernung $a=1000$ mm. Bolometerstrom = 0,002 Ampère. Elektrische Empfindlichkeit $E = 100$ bei 20° Celsius.
17. Okt. 87	16°	37,5	
20. Jan. 88	23°	38,4	
11. Juli 88	20°	38,2	
22. Nov. 88	21°	38,5	

Die erste dieser Messungen war mit einem anderen Lampenexemplar, anderem Amyl-Acetat, anderem Galvanometer, in einem ganz anderen Lokal gemacht, als die übrigen. Die Zahlen sind Mittel aus je 3 bis 4 Einzelbestimmungen, zwischen denen die Höhe der Lampe neu eingestellt wurde, und auf die rechts bezeichneten Bedingungen umgerechnet. Daß für die elektrische Empfindlichkeit  $E$  eine Temperaturcorrection anzubringen ist, war im ersten Kapitel erwähnt.

Die Beobachtungen sprechen sowohl für die Constanz der Lampe als des Bolometers. Prüfungen mit Glühlampen sind in der Einzelbeobachtung bedeutend sicherer, als solche mit Flammen. Es wird aus dem Folgenden hervorgehen, wie genau das Bolometer der elektrischen Energie folgt.

Wir glauben auf Grund unserer Erfahrungen behaupten zu können, daß bei Einhaltung der hier zusammengestellten Bedingungen und einiger Uebung es möglich sein muß, Strahlungsgrößen, die zu den verschiedensten Zeiten und unter verschiedensten Umständen gemessen sind, auf ein Prozent genau relativ zu vergleichen, wenigstens wenn die Färbung der Strahlung nicht allzu verschieden ist (in welchem Fall es nicht garantirt werden kann). Es ist dies eine für Strahlungsmessungen immerhin erhebliche Genauigkeit, die jedenfalls für den vorliegenden Zweck über genügend ist.

## § 2. Absolute Strahlungsmessung.

Wollen wir aber zu absoluter Messung der strahlenden Energie übergehen, so bleibt uns noch eine neue Constante des Bolometers zu bestimmen, diejenige nämlich, welche in Grammcalthorien resp. Kilogrammcalorien ausdrückt, wie viel Energie in der Sekunde auf die Flächeneinheit des Bolometers fällt, wenn das Galvanometer einen Skalentheil Ausschlag macht. Das Interesse dieser Größe liegt auf der Hand. Denn der bolometrische Ausschlag braucht nur mit jener Constanten und einigen von den geometrischen Abmessungen abhängigen Faktoren multiplicirt zu werden, um sofort angeben zu können, wie viel Energie die untersuchte Strahlungsquelle nach allen oder bestimmten Seiten aussendet. Andererseits erhält man von der Schwierigkeit der Bestimmung dieser Größe dadurch einen Beweis, daß, soviel vorzügliche relative Strahlungsmessungen sich auch in der Litteratur finden, Verfasser nur ein einziges Mal — und zwar bei K. Ångström (s. Seite 8) — eine absolute Constante des Strahlungsinstruments gefunden hat. Langley's neue Angabe über die absolute Empfindlichkeit seines Bolometers (s. „Energy and Vision“ Am. Journ. of Science 36, 1888), gewonnen durch aktinometrische Messung der Sonnenwärme, kann wohl nur den Werth einer Schätzung beanspruchen.

Es ist der ganze folgende Abschnitt der Bestimmung dieser Größe gewidmet. Er enthält die Arbeit eines sehr großen Theils der verfügbaren Zeit und dennoch muß das Resultat innerhalb gewisser Grenzen noch als ein „vorläufiges“ bezeichnet und spätere Correction vorbehalten werden. Wir wollen die gesuchte Constante mit „ $\mathcal{E}$ “ bezeichnen; wie  $E$  die elektrische, so mißt  $\mathcal{E}$  die absolute Empfindlichkeit des Bolometers (vielmehr ihr Reciprokes).

Der Dimension nach ist:

$$[\mathcal{E}] = \left[ \frac{\text{Grammcalthorie}}{\text{Quadratcentimeter. Skalentheil. Sekunde.}} \right].$$

Die Anzahl Skalentheile sind bei normaler elektrischer Empfindlichkeit, also  $E = 100$ , zu rechnen.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, daß  $\mathcal{E}$  nicht die Strahlungsenergie angeben soll, die von den Bolometerdrähten wirklich absorhirt wird, sondern vielmehr diejenige, die durch die Flächeneinheit der Ebene hindurchgeht, in welcher jene liegen.

Die naheliegendste Methode zur Bestimmung von  $\mathcal{E}$  wäre offenbar die, daß man an der Stelle des Bolometers ein Calorimeter stellte, welches die auffallende Strahlung mæße. Erstens müßte aber der Absorptionsfactor eines solchen Calorimeters vollständig bekannt sein, was nicht zu erreichen ist; zweitens sind die vorhandenen calorimetrischen Methoden fast sämmtlich zu unempfindlich. Nur die ingeniöse Methode von K. Ångström ist zu erwähnen, welche ich auch später einmal als Controle zu benutzen gedenke.

Dagegen liegen einige Daten und Methoden vor, welche wenigstens hoffen lassen, die Ausstrahlung einiger Körper in absolutem Maß zu kennen. Ein einziger Körper,



dessen Emission sicher bekannt wäre, würde offenbar zur Feststellung von  $\mathcal{E}$  genügen, da durch eine rein geometrische Rechnung gefunden werden könnte, ein wie großer Theil der von ihm emittirten Wärme auf das Quadratcentimeter der Bolometerebene gelangt.

Die absoluten Bestimmungen der Ausstrahlungsfähigkeit haben bisher sämmtlich mit einem Feinde zu kämpfen gehabt: der Leitungsfähigkeit der Luft und der Gase für Wärme. Die Wärme, welche ein Körper durch Leitung des umgebenden Gases verliert, ist schwer, fast unmöglich zu trennen von der gestrahlten. Unglücklicher Weise nimmt die Leitungsfähigkeit der Gase erst bei sehr geringen Dichten ab, so daß, wie Bottomley kürzlich zeigte, auf eine millionstel Atmosphäre ausgepumpt werden muß, ehe man von der Leitungsfähigkeit des verdünnten Gases absehen zu können hoffen darf. Aus diesem Umstand erklärt es sich, daß mehrere der Bestimmungen über Strahlung Hand in Hand gehen mit solchen über die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase (Grätz, Stefan, Schleiermacher).

Die ersten ausgedehnten Versuche von Dulong und Petit, welche absolute Strahlung aus der Abkühlungsgeschwindigkeit im Vacuum zu ermitteln suchten, waren deshalb unzulängliche, weil ihr Vacuum ein unvollkommenes war. Doch hat Stefan ihre und andere Versuche vermittelt seiner neuen Daten über die Leitungsfähigkeit der Gase neu berechnet und Ausstrahlungsconstanten für Rufs und Glas bei tiefen Temperaturen abgeleitet.

Lehnebach und Grätz haben durch eigene calorimetrische Vacuummethoden diese Constanten ebenfalls bestimmt, und die Stefan'schen Zahlen stimmen mit diesen Versuchsergebnissen gut überein.

Waren die eben genannten rein calorimetrische Bestimmungen, so beruht eine zweite Reihe von Strahlungsmessungen auf dem Gedanken, die Energie des elektrischen Stroms in Strahlung umzusetzen und diese durch jene zu messen. Es ist das Princip der Glühlampen, und auch wir haben unsere Hauptmessungen darauf gebaut. Der Erste, welcher auf diese Weise Strahlung eines frei glühenden Platindrahts maß, war Sir William Siemens. Doch kam er nicht mehr dazu, die Luftleitung auszuschließen resp. zu bestimmen.

Abney und Festing setzten die Versuche mit Glühlampen fort, bestimmten die Abhängigkeit der Gesamt- wie der Einzelstrahlung von der aufgewandten Stromenergie; einen Versuch, die Leitungsverluste zu eliminiren, machten sie nicht. In Deutschland hat dagegen Schleiermacher dadurch, daß er die Siemens'sche Methode im Vacuum ausführte, die Strahlung des Platins in ihrem Zusammenhang mit der Temperatur in zwei Versuchsreihen bestimmt.

Die Temperatur wurde mittels Luftthermometers als Function des Widerstandes des Drahtes empirisch bestimmt und zwar bis 800° hinauf.

Ganz dieselbe Methode zu ganz demselben Zweck führte Bottomley in England aus. Er findet für seine Platindrähte eine erheblich größere Ausstrahlung; es ist indeß wahrscheinlich, daß der Unterschied nicht Schuld der Beobachter, sondern des Drahtes ist.

Ganz kürzlich hat H. F. Weber in Zürich eine höchst interessante Arbeit veröffentlicht, in welcher er für die Strahlung aller festen Körper sowohl die Gesamtstrahlung, als die der einzelnen Wellenlängen eine einzige Formel aufstellt. Es ist zwar immer noch ein empirisches Gesetz der Strahlung, indessen bestätigt es sich an ziemlich allen vorhandenen Arbeiten, auch den oben citirten. Freilich unterscheidet sich die Ausstrahlungsconstante für Platin allein recht erheblich, je nachdem sie aus den ersten oder den zweiten Versuchen von Schleiermacher oder aus denen von Bottomley gefolgert wird. Allein in sich stellt sie jede Versuchsreihe sehr gut dar, so daß an anderer Stelle Gelegenheit genommen wird, hierauf zurückzukommen. So viel geht aber aus dem zuletzt Gesagten hervor, daß es schon darum nicht angeht,  $\mathfrak{E}$  aus der Constante für Platin zu folgern, weil die verschiedenen Exemplare Draht sich zu wesentlich unterscheiden. Auch selbst wenn ich, genau wie Schleiermacher und Bottomley, die Strahlungsconstante eines bestimmten Platindrahts im Vacuum bestimmt hätte, so würde ich denselben, um seine Strahlung ungeschwächt auf das Bolometer wirken zu lassen, nothwendig aus dem Vacuum entfernen und in die freie Atmosphäre bringen müssen. Als bald tritt dann der abkühlende Einfluß der Luft hinzu und es wäre nicht mehr möglich, mit Sicherheit aus dem Widerstande des Drahtes auf die Temperatur seiner Oberfläche (auf welche es ja allein ankommt), noch viel weniger aber aus der elektrischen Energie auf die gestrahlte Energie zu schließen.

Eine ähnliche Schwierigkeit tritt bei jedem Körper, dessen Strahlung im Vacuum bestimmt ist, ein. Man kann nicht behaupten, daß die ihrer Oberfläche, wenn sie in Luft gebracht ist, dann noch dieselbe ist, wie die im Vacuum angenommene. Die Temperatur einer heißen, strahlenden Oberfläche wird immer niedriger sein als die des Körpers, und zwar in Luft noch niedriger, wie im leeren Raum.

Aus diesem Grunde ist auch der Versuch, die Bolometerconstante aus der Emissionsconstante eines anderen Körpers abzuleiten, ziemlich aussichtslos. Ueber einen in dieser Richtung der Vergleichung halber unternommenen Versuch will ich jedoch berichten.

### § 3. Erste Methode der $\mathfrak{E}$ -Bestimmung (nach Stefan).

Es war schon bemerkt, daß die von Lehnebach und Grätz bestimmten und von Stefan nach älteren Versuchen berechneten Werthe der absoluten Strahlung für Glas ziemlich übereinstimmen. Dies zeigt sich, wenn man diese Strahlung durch das „Stefan'sche Ausstrahlungsgesetz“ darstellen will, wonach die Gesamtstrahlung eines festen Körpers der 4. Potenz seiner absoluten Temperatur proportional ist. Strahlt eine Glasfläche von der Temperatur  $T_1$  gegen eine andere  $T_2$ , so ist nach Stefan ihr Wärmeverlust per Quadratcentimeter Oberfläche in der Sekunde:

$$\mathfrak{E} = 1,074 \cdot 10^{-12} (T_1^4 - T_2^4) \text{ Grammc calorien.}$$

Nach Grätz:

$$\mathfrak{E} = 1,0846 \cdot 10^{-12} (T_1^4 - T_2^4) \text{ Grammc calorien.}$$

Für eine Rußfläche fand Stefan:

$$\mathfrak{S} = 1,202 \cdot 10^{-12} (T_1^4 - T_2^4) \text{ Grammcaldorien.}$$

Ich wähle die Zahl von Grätz, weil sie zwischen der von Stefan und einer aus Lehnbach's Versuchen abzuleitenden liegt. Um dieselbe anzuwenden, mußte ich auf das Bolometer eine Glasfläche von bekannter Temperatur wirken lassen. Dies geschah sehr einfach dadurch, daß ich in einer gewöhnlich großen Kochflasche, die gut geputzt war, Wasser sieden ließ und die Heizflamme so stellte, daß auch die äußere Atmosphäre an der vom Bolometer aus sichtbaren Stelle nahe  $100^\circ$  hatte, wie mittels eines Thermometers controlirt wurde. Ganz genau ließ sich dies nicht einhalten. Doch war nun die Glaswandung von innen mit Wasser von  $100^\circ$ , von außen mit Luft von circa  $100^\circ$  in Berührung; ich nahm also an, daß sie selbst  $100^\circ$  warm war. Die Kochflasche stand derart vor dem Bolometer, daß von den Drähten aus gesehen nur Glasfläche sichtbar war, was denselben Effekt hat, als ob man die 1 qcm große Oeffnung des festen Diaphragmas durch Glas verschlösse. Daß die Krümmung der Fläche in diesem Fall ohne Einfluß ist, lehrt eine bekannte geometrische Betrachtung. Erscheint ja doch z. B. jede strahlende Kugel wie eine gleichmäßig leuchtende ebene Scheibe.

Das Bolometer empfängt also gleichsam Strahlung von einer Glasfläche von einem Quadratcentimeter, welche 8 Centimeter von den Drähten entfernt wäre.

Ist  $\mathfrak{S}$  die gesammte Strahlung ihrer Vorderseite nach allen Richtungen, so trifft  $\frac{\mathfrak{S}}{8^2 \cdot \pi}$  ein in der Ebene der Drähte gelegenes Quadratcentimeter; diese Größe ist der Definition nach =  $\mathfrak{E}$  mal dem Ausschlage des Bolometers. Als wirksame Gesamtstrahlung darf aber nach dem Eingangs dieses Kapitels Gesagten nur gerechnet werden die Differenz der Strahlungen der Glasfläche und des Schirmes, welcher die andere Bolometerhälfte verdeckt. Derselbe besteht aus mit mattschwarzem Lack überzogenem Kupfer. Mangels einer anderen Zahl setzen wir für die absolute Strahlung des Schirmes die des Rußes, wie sie Stefan gegeben. Wir würden selbst dann keinen sehr großen Fehler begehen, wenn wir dafür ebenfalls die Strahlungsstärke des Glases annähmen, da, wie aus den citirten Arbeiten hervorgeht, Glas für dunkle Wärmestrahlen nahezu ein schwarzer Körper ist.

Wir haben daher zu setzen:

$$\mathfrak{S} = (1,0846 T_1^4 - 1,202 T_2^4) \cdot 10^{-12}$$

und

$$\mathfrak{E} = \frac{\mathfrak{S}}{64 \cdot \pi \cdot S},$$

wo  $S$  den Ausschlag in Skalentheilen bei normaler Empfindlichkeit des Bolometers bedeutet.

Derselbe war nach der letzten und zuverlässigsten Versuchsreihe (13. Aug. 1887) = 93 Skalentheilen.

Hierbei war die Temperatur im Bolometerkasten =  $19,5^\circ$  Celsius, also  $T_2 = 292,5$ ; für  $T_1$  ist 373 zu setzen. Aus diesen Daten berechnet sich

$$\mathfrak{E} = 6,52 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cal.}}{\text{sek. qcm.}}$$

Dagegen ergab eine andere Versuchsreihe

$$\mathfrak{E} = 6,09 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cal.}}{\text{sek. qcm.}}$$

und wieder andere lieferten dazwischen liegende Werthe.

Die Unsicherheit rührt nicht vom Bolometer her, sondern, wie sich nachweisen ließ, von der Unbestimmtheit der Temperatur der strahlenden Glasschicht; ja es schien, als ob es sogar von Einfluß gewesen wäre, ob hinter der betreffenden Glasstelle Dampf oder siedendes Wasser sich befand. Es kann überhaupt kein schlechterer Körper für solche Strahlungsmessungen gewählt werden, als das jedenfalls auch für dunkle Wärme theilweise durchsichtige, sehr schlecht Wärme leitende Glas. Man weiß nicht, welche Dicke man wählen muß, um es nur mit Glasstrahlung zu thun zu haben, und noch weniger kennt man die Temperatur der strahlenden Oberfläche. Diese Einwände sind gegen die Originalversuche von Grätz, Lehnbach, Stefan ganz ebenso zu machen wie gegen den hier berichteten, und es werden dadurch die Grundlagen der Methode unsicher.

Großen Werth kann ich also dieser Bestimmungsart nicht beilegen und habe diese Versuchsmethode nicht präziser ausgebildet.

#### § 4. Zweite Methode der $\mathfrak{E}$ -Bestimmung.

Diese Methode gehört zu der Klasse derjenigen, welche elektrische Energie in gestrahlte umwandeln und diese durch jene messen.

Sie wurde mit Glühlampen ausgeführt und beruht auf folgender Ueberlegung.

Wenn die Hülle einer Glühlampe statt aus Glas aus einem Stoff bestehen würde, der alle Strahlungsarten ungeschwächt passiren ließe, wie es das Steinsalz beinahe thut, so würde diese Hülle sich beim Glühen des Kohlenfadens gar nicht erwärmen und alle elektrische Energie in Form von Strahlung die Lampe verlassen, abgesehen von dem Theil Wärme, welcher immer durch die metallische Stromzuleitung zurückgeleitet wird. Letzterer Theil ist bei einigermaßen langem und dünnem Kohlenfaden als sehr gering zu betrachten und hier wenigstens vorläufig zu vernachlässigen.

Eine solche Ideallampe würde ohne Weiteres zur Calibrirung des Bolometers dienen können, weil die Energie dieser Strahlung direkt gleich den Volt-Ampères der Lampe wäre.

Die vorhandenen gläsernen Glühlampen verhalten sich aber nicht so; das Glas erwärmt sich merklich; wieviel, das hängt davon ab, ob die Glashülle einen großen oder kleinen Durchmesser hat, ob sie aus dickem oder dünnem Glas besteht, ob sie gut blank geputzt ist oder nicht. Doch läßt sich bei den von mir gebrauchten Typen nach dem Gefühl behaupten, daß die Temperatur der Hülle unter 100° C. blieb.

Wie geht der Wärmeaustausch in einer solchen Lampe vor sich, wenn ihr Zustand stationär geworden ist? Ein Theil der Strahlung, und zwar vornehmlich die langwelligigen, dunklen Wärmestrahlen werden vom Glase absorhirt. Dieselben müssen natür-

lich wieder vollständig ausgegeben werden, aber es geschieht dies zum Theil in Form von Wärme, welche die umgebende Luft fortführt, theils abermals in Form von Strahlung und zwar solcher, welche das Glas bei der betreffenden Temperatur selbst auszusenden im Stande ist. Für das Bolometer ist nur der erstere Theil verloren, der letztere wird mit gemessen. Es handelt sich also nur darum denjenigen Wärmeverlust zu ermitteln resp. zu eliminiren, der durch Leitung vom Glase an die Luft herrührt. Folgendes ist nun leicht einzusehen:

Wenn erstens dieser Verlust  $= 0$  wäre, so müßte offenbar wie bei der Ideal-lampe der bolometrische Ausschlag genau proportional der in die Glühlampe geschickten elektrischen Energie sein, weil wie dort dieselbe vollständig in Strahlung (wenn auch theilweise in Glasstrahlung) verwandelt würde. In diesem Fall würde  $\mathcal{E}$  aus einer einzigen Beobachtung zu folgern sein.

Wenn zweitens dieser Verlust im selben Verhältniß anwüchse wie die elektrische Energie, was der Fall wäre, wenn die Erwärmung des Glases proportional wäre der Strahlung des Kohlenfadens, so müßte ebenfalls der bolometrische Ausschlag proportional der Lampenenergie wachsen. In diesem Fall würde  $\mathcal{E}$  aus noch so vielen Bolometerbeobachtungen gar nicht zu ermitteln sein.

Wenn aber drittens der Leitungsverlust constant wäre und unabhängig von der Lampenenergie immer den Werth  $v$  hätte, so müßten sich zwei bolometrische Ausschläge  $s_1$  und  $s_2$ , die zwei verschiedenen Volt-Ampères  $VA_1$  und  $VA_2$  entsprechen, verhalten nach der Gleichung:

$$s_1 : s_2 = (VA_1 - v) : (VA_2 - v).$$

Aus dieser Gleichung würde  $v$  zu bestimmen sein und damit die wirklich gestrahlte Energiemenge, d. h.  $\mathcal{E}$  bekannt werden; und zwar müßte man aus zwei beliebig zusammengestellten Beobachtungen  $VA_1$ ,  $VA_2$  und  $s_1$ ,  $s_2$  stets dasselbe und wahre  $v$  und  $\mathcal{E}$  finden.

Dies ist nun, wie zu erwarten, nicht der Fall. Es ergibt sich aus höheren Werthen  $VA$  ein größerer Leitungsverlust als aus kleineren, ein Beweis, daß bei höheren Stromstärken auch die Lampe höher erwärmt wird.

Est ist aber ebensowenig die erste und zweite Annahme richtig, daß die Bolometerausschläge  $s$  proportional  $VA$  seien, sondern aus dem Verlauf derjenigen Curve, welche die bolometrischen Ausschläge als Funktion der Volt-Ampères darstellt, läßt sich schließen, daß der Verlust  $v$  eine Anfangs schnell, dann aber bei starkem Glühen der Lampe sehr langsam zunehmende Größe sein muß, die sich immer mehr einem constanten Werth nähert. Dies steht vollständig im Einklang mit der Ueberlegung, daß die Erwärmung des Glases herrührt von den langwelligsten, dunklen Wärmestrahlen, welche bei schwachem Glühen den größten Theil, später einen immer kleineren Theil der Gesamtenergie repräsentiren, also jedenfalls langsamer an Intensität gewinnen als die Gesamtstrahlung.

Abney und Festing haben übrigens für Glühlampen speziell nachgewiesen, daß, während die Curve der Gesamtstrahlung gegen die Achse der Volt-Ampères con-

vex verläuft, die der langwelligen Strahlung concav ansteigt. Ganz dasselbe Verhalten zeigt, wie später erörtert werden wird, die Strahlung der Glashülle; ihre Curve ist concav, während die Gesamtstrahlung convex ansteigt.

Unsere erste Annahme, auf welcher die Elimination des Leitungsverlustes beruht, besteht nun darin, daß die vom Glase abgeleitete Wärme wächst wie die von ihm ausgestrahlte, also der Verlust  $v$  proportional der Glasstrahlung  $\sigma$  ist.

Für Körper, die nicht hoch über ihre Umgebungstemperatur erhitzt sind, ist diese Annahme jedenfalls sehr nahe richtig: Strahlung und Leitung steigen anfänglich proportional wie die Temperaturerhöhung; freilich ist sicher, daß für größere Temperaturdifferenzen die Strahlung schneller wächst als die Leitung. Ein Beweis dieser letzteren Behauptungen ist z. B. darin gegeben, daß, wenn man einen Platindraht in freier Luft, an die er ungehindert Wärme übertragen kann, durch Strom allmählich erhitzt, seine Wärmestrahlung, sobald er Glühtemperatur angenommen hat, bedeutend stärker zunimmt als die elektrische Energie. Die Glashüllen der Lampe werden aber relativ wenig erwärmt und insofern sind wir zu jener Annahme berechtigt.

Immerhin ist festzuhalten, daß wir durch sie die Leitungsverluste der Lampe eher zu groß als zu klein schätzen werden. Wir werden daher als absolute Strahlung der Lampe einen etwas zu kleinen Werth berechnen und für  $\mathfrak{E}$  einen unteren Grenzwert finden. Ein oberer Grenzwert andererseits ergibt sich leicht aus der vorhin besprochenen Annahme, daß der Verlust  $v$  constant bleibe, während die Stromstärke steigt. Derselbe wird der Wahrheit um so näher liegen, je höhere Stromstärken wir zur Berechnung gebrauchen, weil  $v$  sich ja einem constanten Werth wirklich nähert. Versuchen wir es also, wenigstens diese Grenzen für  $\mathfrak{E}$  zu bestimmen.

Das Rechnungsverfahren, durch welches der Leitungsverlust  $v$  nach der ersten Annahme eliminirt werden kann, ist nun im Wesentlichen folgendes:

Es seien  $VA_1$ ,  $VA_2$  zwei verschiedene Lampenenergieen,  $s_1$  und  $s_2$  die dazu gehörigen Bolometerausschläge,  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  die denselben entsprechenden Glasstrahlungen, ebenfalls in Scalentheilen des Bolometers ausgedrückt,  $K\sigma_1$  und  $K\sigma_2$  die betreffenden Leitungsverluste (die ja  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  nach der Annahme proportional sind), endlich  $\epsilon$  eine später zu bestimmende Constante, nämlich der Bruchtheil der Gesamtenergie, welcher 1 qcm des Bolometers trifft, so ist:

$$\mathfrak{E}s_1 = \epsilon (VA_1 - K\sigma_1) \text{ und } \mathfrak{E}s_2 = \epsilon (VA_2 - K\sigma_2),$$

denn nach der Definition von  $\mathfrak{E}$  ist die Energie, welche 1 Quadratcentimeter der Bolometerebene trifft,  $= \mathfrak{E}$  mal dem Ausschlage.

Aus diesen beiden Gleichungen eliminire man  $K$ , so wird sich ergeben:

$$\mathfrak{E} = \epsilon \frac{(VA_1)\sigma_2 - (VA_2)\sigma_1}{s_1\sigma_2 - s_2\sigma_1}.$$

Es kann also  $\mathfrak{E}$  gefunden werden, wenn man für zwei Volt-Ampères die zugehörigen Bolometerausschläge und das Verhältniß der beiden Glasstrahlungen kennt.

Es ist nämlich nicht nöthig,  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  selbst, also etwa die totale Ausstrahlung der ganzen Glashülle zu kennen, sondern nur ihnen proportionale Größen. Denn ich kann Nenner und Zähler durch  $\sigma_1$  dividiren und erhalte, wenn ich  $\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \lambda$  nenne:

$$\mathfrak{E} = \varepsilon \frac{\lambda \cdot (VA_1) - (VA_2)}{\lambda \cdot s_1 - s_2}.$$

Dies ist für die experimentelle Ausführung sehr wichtig.

Es müßte sich, wenn unsere Annahme richtig wäre, aus zwei beliebig zusammengestellten Beobachtungen das gleiche und wahre  $\mathfrak{E}$  ergeben. Aber die Gleichung ist so beschaffen, daß ein kleiner Fehler in der Bestimmung von  $\lambda$  einen sehr großen im Werth von  $\mathfrak{E}$  ergiebt, besonders wenn  $VA_1$  und  $VA_2$  nicht sehr verschieden sind. Man gewinnt daher nur einige Sicherheit, wenn man weit auseinander liegende Punkte wählt, also einmal bei schwachem, einmal bei starkem Glühen mißt. Immerhin müßten sich Regelmäßigkeiten im Verlauf der Fehler zeigen, wenn unsere Annahme sehr falsch wäre. Solche sind aber nicht zu bemerken.

Ehe wir die experimentelle Ausführung beschreiben und die Zahlen selbst geben, muß noch eine Frage erörtert werden, welche sich auf den Faktor  $\varepsilon$  bezieht. Bekanntlich strahlt eine Glühlampe nicht nach jeder Richtung hin gleich viel. Man unterscheidet daher normal gemessene und mittlere sphärische Lichtstärke. Es existiren empirische Zahlen über ihr Verhältniß. Doch scheint es mir leicht, dasselbe durch Rechnung zu folgern, wenn nur der Faden die Bedingung erfüllt, in einer Ebene zu liegen, er also nicht spiralig gewunden ist, und wenn seine Dimensionen verschwinden gegen die Entfernung der bestrahlten Flächen. Um  $\mathfrak{E}$  aus dem bolometrischen Ausschlag zu finden, muß diese Rechnung ausgeführt werden. Sie ergiebt, daß die mittlere Strahlung  $= \frac{\pi}{4}$  mal derjenigen ist, welche man senkrecht zur Fadenebene mißt.

Beweis: Es sei  $dl$  ein sehr kleines, als gerade zu betrachtendes Stück des Kohlenfadens, welches in senkrechter Richtung die Energie  $I dl$  aussende. Man denke sich um den Mittelpunkt von  $dl$  eine Kugel mit dem Radius  $r$  beschrieben. Eine beliebige Flächeneinheit auf der Kugel, deren Verbindungslinie den Winkel  $D$  mit der auf  $dl$  normalen Ebene bildet, erhält dann zugestrahlt:

$$\frac{I \cdot dl}{r^2} \cdot \cos D.$$

Summirt man über alle Flächeneinheiten, deren Verbindungslinie den Winkel  $D$  mit der Normale machen, so erhalten diese die Energie

$$2\pi r \cdot \cos D \cdot \frac{I \cdot dl}{r^2} \cdot \cos D,$$

also die ganze Kugel:

$$\frac{2\pi I \cdot dl}{r} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} r \cdot \cos^2 D \cdot dD = \pi^2 I \cdot dl.$$



Also ist die mittlere Bestrahlung der Kugel:

$$= \frac{\pi^2 I \cdot dl}{4\pi r^2} = \frac{\pi I \cdot dl}{4 r^2},$$

d. h.  $\frac{\pi}{4}$  mal der Bestrahlung einer Flächeneinheit, welches in der senkrechten Entfernung  $r$  von  $dl$  absteht.

Was für das Stück  $dl$  gilt, gilt für den ganzen Faden, eine Fläche, deren Verbindungslinie auf allen Fadenstücken senkrecht steht, empfängt  $\frac{4}{\pi}$  mal mehr, als die mittlere Ausstrahlung. Damit es aber eine solche Verbindungslinie gebe, muß der Faden in einer Ebene liegen. Außerdem müssen auch seine Längs-Dimensionen gegen den Radius der Kugel verschwinden. Q. e. d.

Nunmehr können wir die Konstante  $\epsilon$  angeben. Es ist nach dem Vorigen:

$$VA - v$$

die von der Lampe im Ganzen gestrahlte Energie. Folglich fällt im Mittel auf 1 Quadratcentimeter in der Entfernung  $v$  von der Lampe die Energie

$$\frac{VA - v}{4\pi r^2}$$

und auf eine Stelle in senkrechtem Abstand von der Fadenebene:

$$\frac{VA - v}{\pi^2 r^2}.$$

Diese Größe ist der Definition nach  $\mathfrak{E}$  mal dem Ausschlag des Bolometers, also =  $\mathfrak{E}s$ . Also

$$\mathfrak{E} = \frac{(VA - v)}{\pi^2 r^2 s}.$$

Nunmehr ist nur  $\mathfrak{E}$  noch in Grammcalthorien statt in Volt-Ampères auszudrücken, was nach der Bedeutung des Volt-Ampère bekanntlich durch Multiplication mit:

$$\frac{1}{0,425 g} = 0,24,$$

geschieht, wo  $g$  die Beschleunigung durch die Schwere, 0,425 das mechanische Aequivalent einer Grammcalthorie ist. Also ist:

$$\mathfrak{E} = \frac{0,24}{\pi^2 r^2}.$$

Jetzt fehlen uns zur Berechnung des Werthes von  $\mathfrak{E}$  nur noch die experimentellen Daten.

Es wurde mit verschiedenen Lampen der Firma Siemens u. Halske gemessen, welche alle die sogenannte glatte Kohlenfaser hatten, im Uebrigen aber ganz verschieden und zum Theil für den vorliegenden Zweck gemacht waren.

No. I. Kohlenfaden kurz und hufeisenförmig; glüht „normal“ mit 1 Ampère und 28 Volt. Dieselbe hatte zwei Glashüllen, die eine von 25, die andere von 100 mm Durchmesser. Auch der Raum zwischen beiden Kugeln war ausgepumpt. Es wurde ursprünglich angenommen, daß eine solche Lampe weniger Wärme an die Luft verlieren würde, weil die erste Glashülle geschützt ist. Dies ist aber theoretisch wie praktisch ein Irrthum, da ja, was die innere Hülle an Strahlung absorbiert hat, vollständig von ihr wieder ausgestrahlt und an die äußere abgegeben wird. Natürlich ist letztere wegen ihrer größeren Fläche entsprechend kühler. In Wirklichkeit zeigte sich, daß diese Lampe mehr Energie durch Leitung verlor, als die anderen.

Lampe No. II. Hufeisenförmiger, sehr kurzer Faden, bei 20 Volt und 1,8 Ampères normal. Durchmesser der kugelförmigen Hülle nur 40 mm. Hatte von allen Lampen den dicksten Faden, daher stärksten Strom.

Lampe III verunglückte.

Lampe IV. Kohlenfaden hufeisenförmig, circa 90 mm lang, sehr dünn; normale Energie: 48 Volt und 0,53 Ampères. Hülle gewöhnliche käufliche, längliche Form.

Lampe V. Geradliniger, 40 mm langer Faden. 1 Ampère, 22 Volt. Hülle kugelförmig, 50 mm Durchmesser. Zuleitungen an entgegengesetzten Enden der Lampe. Diese Lampen konnten mittels eines geeigneten Stativs auf einer Skala verschoben werden, welche ihre Entfernung von den Bolometerdrähten angab.

Der Strom wurde von Accumulatoren geliefert und war gut constant; dennoch wurde vor und nach der Bolometerablesung die Energie der Lampe bestimmt. Dieselbe wurde mittels eines Torsions-Galvanometers gemessen, das um die Volt anzugeben mit den Klemmen der Lampe, dagegen um die Ampères zu messen mit den Enden eines in den Kreis eingeschalteten Normal-Ohms verbunden wurde. Nach Anbringung von einigen Correctionen sind die Ablesungen auf mindestens  $\frac{1}{2}$  Prozent genau zu schätzen.

Die Messung der Hauptstrahlung bot keine Schwierigkeit.

Weniger leicht war es, die Glasstrahlung  $\sigma$  oder eine ihr proportionale Größe zu messen, schon deshalb, weil ihr absoluter Werth klein ist und nur wenige Prozente der Hauptstrahlung beträgt (im Mittel 13 Prozent bei normal brennenden Lampen). Zuerst wurde versucht den Kohlenfaden gegen das Bolometer hin durch kleine Schirme abzublenken, und die Strahlung der Hülle zu messen. Hierbei lassen sich aber die Reflexe an den Glasflächen nicht ganz ausschließen, so daß reflectirtes Licht zum Bolometer gelangt. Zum zweiten überlegte ich, daß die vom Glase ausgehende Strahlung von Glasplatten absorbiert werden muß. Ich maß also die Absorption, d. h. die Schwächung des Ausschlags durch eine, zwei oder drei Glasplatten bei verschiedenen Energieen. Das Verhältniß der absorbierten Menge giebt das gesuchte Verhältniß der Glasstrahlung. Aber Glasplatten absorbiren nicht nur die Glasstrahlen, sondern sie reflectiren auch einen Theil von allen Strahlen. Der Betrag der Reflexion läßt sich zwar nach Fresnel'schen Formeln berechnen, immerhin wird diese Bestimmungsart dadurch complicirter und unsicherer. Im Uebrigen gab sie aber mit der folgenden Methode übereinstimmende Resultate.

Drittens endlich wurde folgendermaßen verfahren. Nachdem die Lampe  $\frac{1}{4}$  Stunde mit der gewünschten Energie gebrannt hatte, wurde sie bis dicht an den verschlossenen Bolometerkasten herangerückt. Dann wurde die Lampe verlöscht, sofort darauf das Bolometer geöffnet und genau 1, 2, 3 Minuten nach dem Verlöschen Ausschläge beobachtet.

Dieselben nahmen natürlich entsprechend der Abkühlung der Lampe ab, aber sowohl jeder einzelne als ihre Summe ist proportional dem Strahlungsbetrag, den das Glas der Lampe im Moment des Verlöschens (also auch während des Brennens) ausstrahlte, wie aus dem Newton'schen Gesetze der Abkühlung folgt.

Diese Methode erwies sich bei einiger Uebung als die beste. Es wurde vornehmlich die Strahlung des Fußendes der Lampe gemessen, weil dieses am heißesten ist und die Erwärmung der Zuleitungen hierdurch mit in die Messung gezogen wurde.

Beispielsweise wurden bei Lampe No. IV bei

Volt-Ampères 8,85      11,61      17,49      26,02

folgende Einzelausschläge in gleichen Zeiten nach dem Verlöschen beobachtet:

bei VA =	8,85	11,61	17,49	26,02
	18,5	24,2	32,5	42,5
	10,8	14,2	18	25,3
	7,8	10	11,5	14,3
	5	5	9,5	9,7
Summa $\sigma =$	42,1	53,4	71,5	91,8.

Diese Summen besitzen natürlich größere Sicherheit als die Einzelausschläge. Man erkennt aus ihnen, daß die Glasstrahlung bedeutend langsamer steigt als die Energie der Lampe. Umgekehrt zeigen die zugehörigen Gesamtstrahlungen (d. h. Bolometerausschläge) ein schnelleres Wachsen. Es entsprachen nämlich denselben vier Energiestufen:

$$s = 123,1 \quad 166,4 \quad 266,3 \quad 429,6,$$

wobei die Entfernung vom Bolometer = 600 mm und die Empfindlichkeit  $E = 166$  war.

In dem hier gegebenen Beispiel waren übrigens diese vier Bolometerausschläge nicht direkt beobachtet, sondern acht andere, aus welchen dann mittels kleinsten Quadrate die Interpolationsformel:

$$s = 12,5625 (VA) + 0,15255 (VA)^2$$

bestimmt wurde. Aus dieser sind dann die der Glasstrahlung entsprechenden  $s$  berechnet.

In Fig. 5 ist die Curve gezogen und die 8 Beobachtungswerte angegeben, um ein Bild von der Genauigkeit der Darstellung zu geben. Auch die Glasstrahlungscurve ist angegeben. Die Abscissen beider Curven sind aber untereinander nicht vergleichbar.

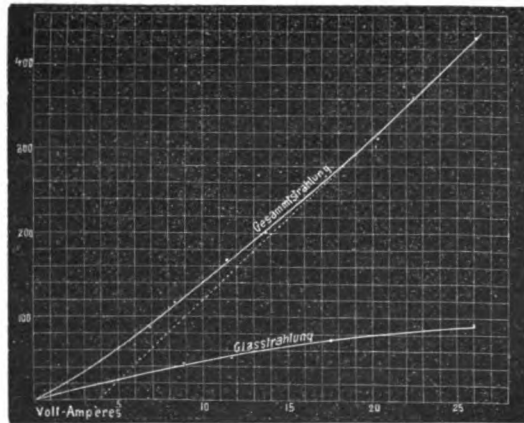


Fig. 5.

Strahlungscurven der Glühlampe IV.  
( $a = 600$  mm,  $E = 166$ .)

Es wurde nun der Ausdruck

$$\mathfrak{E}/\varepsilon = \frac{\lambda \cdot (VA)_1 - (VA)_2}{\lambda s_1 - s_2}, \text{ wo } \lambda = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}$$

durch alle 6 Combinationen jener 4 oben angegebenen Werthe von  $s$ ,  $\sigma$  und  $VA$  gebildet.

Nennt man (1) den kleinsten, (4) den größten Werth, so ergeben sich folgende Combinationswerthe:

$$\begin{array}{ll} (1, 4) & 0,04205 \\ (1, 3) & 0,04303 \\ (1, 2) & 0,03777 \\ (2, 4) & 0,04160 \\ (2, 3) & 0,04452 \\ (3, 4) & 0,04070 \end{array} \left\{ \frac{\lambda (VA)_m - (VA)_n}{\lambda s_m - s_n} \right.$$

Da diese Zahlen nicht alle gleiches Gewicht beanspruchen können, so wurde nicht das einfache arithmetische Mittel genommen, sondern durch eine sogenannte Schwerpunktsberechnung der Werth

$$0,04189$$

als wahrscheinlichster bestimmt.

Hieraus ergibt sich dann:

$$\mathfrak{E} = 4,69 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cal.}}{\text{sek. qcm.}}$$

Dieser Werth von  $\mathfrak{E}$  ist um etwa  $\frac{1}{4}$  kleiner als der nach der vorigen Methode berechnete.

Wir bemerkten schon, daß es ein unterer Grenzwert ist, den wir auf diese Weise zu finden hofften.

Der obere Grenzwert ist bedeutend einfacher zu finden. Wie wir sahen, ergibt er sich dann, wenn wir annehmen, daß von einer gewissen Intensität des Glühens ab der Leitungsverlust sich nicht mehr wesentlich ändere, sondern constant bleibe. Sind  $VA_1$  und  $VA_2$  also zwei hohe Energieen, so wird, wie leicht zu übersehen, einfach

$$\mathfrak{E} = \varepsilon \frac{(VA)_1 - (VA)_2}{s_1 - s_2}$$

oder auch

$$= \varepsilon \frac{d(VA)}{ds}.$$

Daß diese Hypothese der Wirklichkeit sehr nahe kommt (vielleicht näher wie die vorige), ersieht man sofort aus der Curve der Strahlung, welche sich mehr und mehr einer Geraden nähert, deren Gleichung eben

$$\mathfrak{E} = \varepsilon \frac{(VA) - (VA)_2}{s - s_2}$$

ist.

Legt man an ihr oberes Stück eine Tangente, so sieht man, daß dieselbe die Abscissenachse etwa bei 4,0 Volt-Ampères schneidet. Diese Größe ist der Leitungsverlust.

Um zu zeigen, wie genau diese Annahme der Wirklichkeit entspricht, stelle ich unter der Annahme

$$v = 4,0 \text{ Volt-Ampères}$$

die Werthe von  $\mathcal{E}/\varepsilon$  aus den 5 obersten Originalberechnungen zusammen:

VA	VA— $v$	$s$	$\mathcal{E}/\varepsilon = \frac{\text{VA} - v}{s}$
26,13	22,13	431,4	0,0514
22,44	18,44	361,9	0,0511
20,33	16,33	313,4	0,0522 (?)
17,38	13,38	267,5	0,0500
13,70	9,70	201,6	0,0482

Man sieht, daß  $\mathcal{E}/\varepsilon$  bei den oberen Werthen in der That nahe constant bleibt, daß aber für die tieferen Energien  $v = 4,0$  Volt-Ampères jedenfalls eine zu hohe Annahme ist.

Aus den beiden obersten Beobachtungsdaten folgt:

$$\mathcal{E} = 5,96 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cal.}}{\text{sek. qcm.}}$$

Diese Zahl differirt von dem unteren Grenzwert um 20% und liegt der nach Stefan berechneten nahe.

Auch mit den drei andern Lampen sind  $\mathcal{E}$ -Bestimmungen gemacht worden. Dieselben sind aber ihres dickeren und viel kürzeren Kohlenfadens wegen bedeutend weniger geeignet, weil zu erwarten ist, daß ein größerer Verlust durch Metallleitung eintreten wird. Die auf Fig. 6 zusammengestellten Energiecurven sämtlicher Lampen bestätigen in der That, daß bei No. I, II, V die Energien langsamer ansteigen als bei IV, weil größere Verluste eintreten. Die Beobachtungen sind auch nicht so zahlreich und mit so gro-

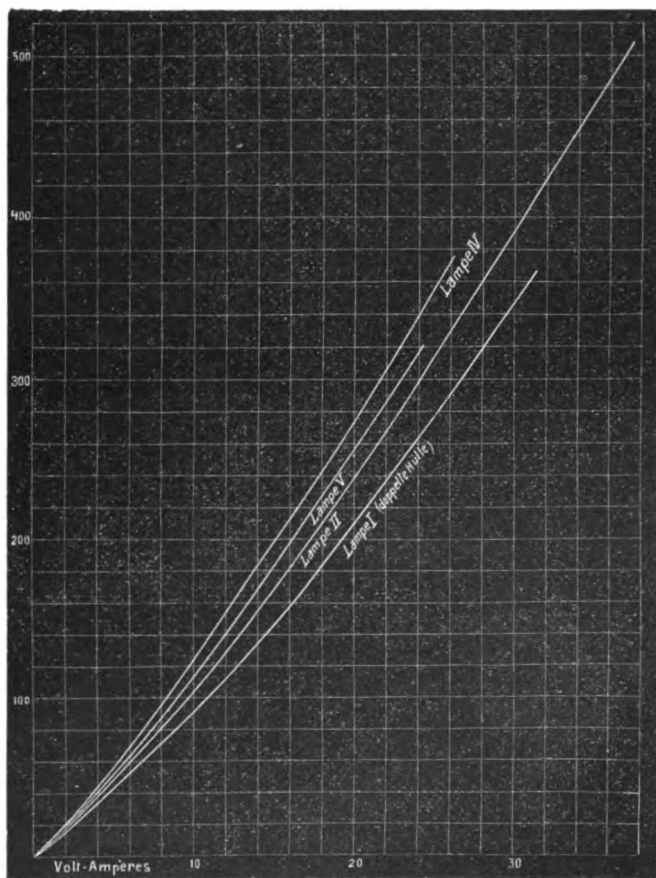


Fig. 6.  
Gesamtstrahlungscurven einiger Glühlampen.  
( $a = 600 \text{ mm}$ ;  $E = 145$ .)

ßer Uebung angestellt als die mit Lampe IV. Es ist daher nicht zu verwundern, daß bei jenen Lampen die Grenzwerte von  $\mathcal{E}$  weiter auseinanderliegen.

Die oberen Grenzwerte wurden aus den beiden höchsten Energieen berechnet und waren:

$$\begin{aligned} \text{bei Lampe I: } \mathcal{E} &= 7,43 \cdot 10^{-7} \frac{\text{gr. cal.}}{\text{sek. qcm}} \\ \text{„ Lampe II: } &= 7,30 \cdot 10^{-7} \text{ „} \\ \text{„ Lampe V: } &= 6,08 \cdot 10^{-7} \text{ „} \end{aligned}$$

Die unteren Grenzwerte wurden ebenfalls durch die Methode der Glasstrahlung ermittelt, aber die Art der Beobachtung und Verwerthung durch die Rechnung waren etwas verschieden:

Es ergaben sich mit

$$\begin{aligned} \text{Lampe I: } \mathcal{E} &= 5,10 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cal.}}{\text{sek. qcm}} \\ \text{Lampe II: } &= 5,45 \cdot 10^{-7} \text{ „} \\ \text{Lampe V: } &= 5,18 \cdot 10^{-7} \text{ „} \end{aligned}$$

Diese beiden Werthreihen stimmen besser unter sich als mit denen der Lampe IV.

Dennoch muß ich den mit letzterer gewonnenen und oben gegebenen Grenzwerten bedeutend größere Zuverlässigkeit zusprechen. Wir wollen denn auch im Folgenden mit dem Mittelwerth aus den beiden mittels der Lampe IV erhaltenen Zahlen rechnen und also als Resultat annehmen, daß:

$$\mathcal{E} = 5,33 \cdot 10^{-7} \frac{\text{gr. cal.}}{\text{sek. qcm}}$$

Dieser Werth besitzt eine Unsicherheit von  $\pm 12\%$ . Es ist das freilich keine große Genauigkeit, aber für die hier vorliegenden Zwecke wird sie genügen.

Wir wollen sogleich eine Anwendung dieses Werthes machen, um die Frage zu beantworten, wie viel Prozent der Gesamtenergie einer Glühlampe in Strahlung umgesetzt und wie viel zur Heizung der Luft verwendet werden?

Wir berechnen dazu rückwärts aus dem Ausschlag und  $\mathcal{E}$  die Strahlungsenergie der Lampe und finden, daß dieselbe bei

Lampe IV	beträgt	79%	der elektrischen Energie
Lampe II	„	74%	
Lampe V	„	72%	
Lampe I	„	65%	

Also werden von Lampe I mit der doppelten Hülle nur 65%, im Mittel von allen Lampen 73% der Energie in merkliche Strahlung umgesetzt. Dieses ist weit mehr als die beststrahlende Flamme vermag.

## § 5.

Ich möchte nun zum Schluß noch ganz kurz von einer dritten Methode der  $\mathcal{E}$ -Bestimmung berichten, die theoretisch wohl einwurfsfrei sein dürfte, aber experimentell nicht unerhebliche Schwierigkeiten bietet und von uns bisher erst so weit geführt worden ist, um gerade zu zeigen, daß sie mit größeren Mitteln durchführbar wäre.

Läßt man eine Glühlampe in einem allseitig undurchsichtigen Calorimeter glühen, so muß die gesammte hineingeschickte elektrische Energie calorimetrisch als

Erwärmung des Calorimeterwassers, resp. durch Eisschmelzung im Bunsen'schen Calorimeter wiedergefunden werden, wenn die Versuchsbedingungen gute sind: d. h. es müssen 0,24 Calorien in der Sekunde pro Volt-Ampère entstehen.

Wird aber das Calorimeter derart eingerichtet, daß ein Theil der Strahlung dasselbe verlassen kann, so muß genau so viel weniger Wärme calorimetrisch zum Vorschein kommen, als der Energie der hinausgelangten Strahlung entspricht. Bringt man in den Weg dieser Strahlung das Bolometer, so erhält man & durch die gleichzeitige Beobachtung des Calorimeters und des Bolometers, wenigstens wenn die geometrischen Verhältnisse des Strahlenbündels bekannte sind.

Theoretisch läßt also diese Messung der Strahlungsenergie nichts an Einfachheit und Zuverlässigkeit zu wünschen übrig. Aber praktisch ist es schon nicht leicht, wirklich die ganze elektrische Energie calorimetrisch wieder zu finden. Dieterici ist dies zwar kürzlich bei einer Ohm-Bestimmung gelungen, aber mit weit geringeren Stromstärken, als wir sie für unsere Zwecke gebrauchen können. Wir haben wochenlang mit dem Eiscalorimeter gearbeitet und haben fast immer 1—2% der Energie verloren; dieselbe wurde durch die unumgänglichen metallischen Stromzuleitungen hinausgeleitet. Es ist dies scheinbar ein kleiner Verlust. Wenn man aber bedenkt, daß es schon schwer sein dürfte, 10% der Gesamtstrahlung aus einem Eiscalorimeter (welches in seiner Form ja ein sehr complizirtes Glasgefäß ist) herauszuleiten, so macht eine Unsicherheit von 1% schon 10% der Strahlung aus.

Es wurde dann mit etwas besserem Erfolg ein Wassercalorimeter verwendet. Dasselbe war ein einfaches, hohes, cylindrisches Gefäß von 5 l Inhalt, welches zum Schutz gegen Wärmeverluste in einem zweiten ebensolchen, etwas weiteren Glaszylinder stand. Hierein wurde eine geschwärzte, vollkommen lichtdichte Glühlampe gesenkt, und es gelang nach einiger Uebung, deren Energie bis auf einen mittleren Fehler von 0,3% wiederzuerlangen. Doch kamen immerhin noch Abweichungen von  $\pm 1\%$  von

diesem Mittel vor. Als dann die Schwärzung der Lampe entfernt wurde, so daß die leuchtende Strahlung durch das Wasser und die Glaswände hindurch in das Freie gelangen konnte, so ergaben sich im Mittel 5,4% Calorimeterdifferenz. Diese Größe repräsentirt das Verhältniß der Lichtenergie zur Gesamtenergie bei ungefähr normal glühenden Lampen.

Das Bolometer reagirte vollkommen sicher auf diese Strahlung, wie nebenstehende Curve, Fig. 7, zeigt, welche die Abhängigkeit der Lichtenergie von der Gesamtenergie darstellt und mit der Curve

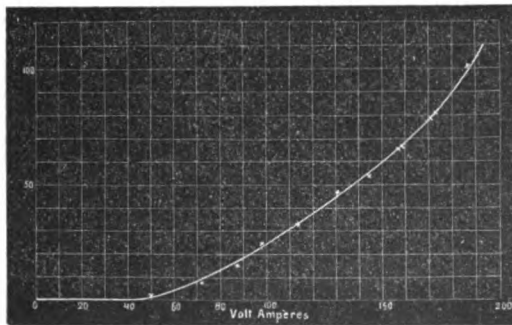


Fig. 7.

Curve der leuchtenden Energie einer Glühlampe.  
( $\alpha = 920$ ,  $F = 141$ .)

der Lichtstärke der Glühlampen nahe identisch sein muß. In der That beginnt das Bolometer ziemlich genau dann Strahlung anzuzeigen, wenn der Faden eben beginnt, ganz dunkelroth zu glühen. Dies ist auch ein Beweis, daß das Wasser wirklich nur sichtbare Strahlen durchläßt.

Wäre nun die calorimetrische Messung ebenso sicher gewesen wie die bolometrische, so wäre die  $\mathcal{E}$ -Bestimmung gelungen. Leider mußten die Versuche, welche zwei Beobachter erfordern, abgebrochen werden, ehe dieses Ziel erreicht war, weil Herr Dr. Köpsel abberufen wurde; nur 5 solche Versuche mit leuchtender Lampe konnten gemacht werden. Dieselben sind zu fehlerhaft (man bedenke 1% Unsicherheit gegen 5% Strahlung!), als daß auch nur ihr Mittel große Genauigkeit beanspruchen könnte. Dasselbe stimmt aber zufällig genau mit dem unteren Grenzwert, den wir mit Lampe IV oben bestimmten, zusammen. Es ist nämlich dauach

$$\mathcal{E} = 4,65 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cal.}}{\text{qcm sek.}}.$$

Zwischen dieser Zahl und der zuerst aus der Stefan'schen Glasstrahlung gefolgerten liegt ein nicht unerheblicher Spielraum. Es möge der Beschränktheit der Zeit und der Neuheit des ganzen Versuchs diese Unvollkommenheit zu gute gehalten werden.

Wenn man bedenkt, wie ungemein verschieden die Grundlagen sind, auf welchen die drei Methoden basiren, wenn man sich erinnert, daß in einem Falle nur dunkle Wärmestrahlen, im zweiten dunkle und helle, im dritten nur helle gewirkt haben, so ist die Uebereinstimmung der Resultate immerhin noch eine erfreuliche zu nennen, da man gar nicht wissen konnte, ob das Bolometer auf alle Strahlen nur annähernd gleich reagiren würde.

Wir können erst jetzt mit einiger Sicherheit behaupten, daß das Bolometer wirklich geeignet sei, strahlende Energie zu messen, einerlei, von welcher Quelle dieselbe stamme. Auch der Versuch, mit seiner Hülfe die Wärmebilanz einer Flamme zu bestimmen, darf jetzt unternommen werden.



## **Zweiter Theil.**

### **Die Energie der Strahlung verbrennender Gase.**

---

#### **I. Kapitel. Allgemeines und Historisches.**

##### **§ 1. Ueber die Strahlung aller Körper.**

Strahlung ist eine von allen Körpern ausgehende Wellenbewegung desjenigen Mediums, welches wir den Lichtäther nennen. Ihre Bewegungsgesetze sind qualitativ vollständig identisch mit denen des Lichts, insofern als das Licht nur ein durch die zufällige Natur unseres Auges bevorzugter Theil aller Strahlung ist. Die Beweise für diese Behauptungen liegen in allen bisherigen Erfahrungen über die Ausbreitung des Lichts und der „strahlenden Wärme“. Wir halten uns daher für berechtigt Begriffe aus der Lehre vom Licht unmittelbar zu übertragen auf alle Strahlung. Zum Beispiel werden wir reden von der Farbe, das ist der Wellenlänge oder Brechbarkeit jeder Strahlung, ob dieselbe nun sichtbar sei oder nicht. Bekanntlich gehören dem Licht Strahlen an, welche brechbarer, und Wellenlängen, welche kürzer sind, als die von dunklen erwärmten Körpern vornehmlich ausgesandten.

Strahlung ist eine Form von Energie und unterliegt in Folge dessen dem Gesetz von der Erhaltung der Energie. Wo sie entsteht, verschwinden, wo sie verschwindet, entstehen ausnahmslos andere Arbeitsformen. Gewöhnlich ist es Wärme; zuweilen aber auch chemische Energie, wie in Flammen und bei der Photographie; oder elektrische Energie, wie in Geisler'schen Röhren und Selenzellen; oder ebenfalls strahlende Energie, wie bei der Fluorescenz und Phosphorescenz. Insofern kann man den Betrag der Strahlung in Calorien messen, aber ebensogut in Kilogramm-Metern oder Volt-Ampères. Es ist ebensowenig und -soviel berechtigt zu sagen: „Strahlung ist Wärme“, als wir z. B. auch die Annahmen durchführen können, daß Strahlung eine rein mechanische Bewegung oder eine elektrodynamische Gleichgewichts-Störung des Aethers ist.

In der großen Mehrzahl der Fälle entsteht aber Strahlung nur und direkt aus Wärme; jeder Körper, der Wärme enthält, sendet sogar immer auch Strahlung aus, was von anderen Energieformen nicht gilt. Und dabei besteht erfahrungsgemäß

die Regel, daß je größer der Wärmehalt, desto größer auch die Strahlung des Körpers ist, also der übrigens nicht beweisbare Satz: Die direkt aus Wärme entstandene Strahlung aller Körper steigt mit deren Temperatur, wenigstens solange nicht Aenderungen ihres Aggregatzustands eintreten.

Solche Strahlung soll im Folgenden reguläre oder auch Temperatur-Strahlung heißen. Dieselbe hängt ihrer Definition nach bei ein und demselben Körper lediglich von der augenblicklichen Temperatur desselben ab. Führe ich also einem isolirten Körper, in dem keine anderen Energieumwandlungen stattfinden können, in der Zeiteinheit ein bestimmtes Quantum Wärme zu, so wird sich, welche Temperatur der Körper auch anfänglich gehabt haben mag, stets eine ganz bestimmte Gleichgewichtstemperatur einstellen, diejenige nämlich, bei welcher die Strahlungs-Energie gleich der gleichzeitig aufgenommenen Wärme ist. Den Zusammenhang zwischen dieser Wärmemenge und jener Temperatur bestimmt das Strahlungsgesetz für den betreffenden Körper.

Bei verschiedenen Körpern ist im Uebrigen der Betrag und die Färbung der regulären Strahlung bei gleicher Temperatur sehr verschieden; auch ist z. B. die Strahlung fester Körper nahe proportional ihrer Oberfläche, die von Gasen dagegen nahe proportional ihrer Masse. Im Allgemeinen pflegt man reguläre Strahlung nach Oberflächeneinheiten zu messen, was ja immer möglich ist, und nennt den pro Oberflächeneinheit entwickelten Strahlungsbetrag: das Strahlungs- oder Emissionsvermögen des Körpers, entweder in Bezug auf einzelne oder auf alle Wellenlängen („Gesamtstrahlungsvermögen“). Fällt umgekehrt Strahlung auf einen Körper auf, so nennt man den Bruchtheil derselben, welcher von ihm in andere Energie verwandelt wird, das Absorptionsvermögen des Körpers für die betreffenden Strahlengattung. Emissionsvermögen ist also eine Energiemenge, Absorptionsvermögen eine reine Zahl. Obgleich dieselben beide nicht nur von einem Körper zum andern wechseln, sondern auch je nach der Stelle der Oberfläche verschieden sein können, so werden sie doch durch das allgemeine für reguläre Strahlung charakteristische Gesetz verbunden, welches Kirchhoff aufgestellt hat:

Das Verhältniß zwischen dem Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen ist bei gleicher Temperatur und gleicher Wellenlänge für alle Körper dasselbe.

Dieses Gesetz ist schon von Kirchhoff selbst insofern auf „reguläre“ Strahlung beschränkt worden, als er sagt, der Körper müßte die Eigenschaft besitzen, „weder durch die Strahlen, die er aussendet, noch durch andere Einflüsse, denen er ausgesetzt ist, irgend eine Veränderung zu erleiden, wenn seine Temperatur durch Zuführung oder Entziehung von Wärme constant erhalten wird“.

Unter dieser Bedingung hat er das Gesetz streng bewiesen aus dem sogenannten zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, welchen man auch das Carnot'sche Princip nennt:

„Wärme kann nie von selbst“ — d. h. ohne daß anderweitige Arbeit verschwindet — von Körpern niedriger Temperatur zu solchen höherer Temperatur übergehen.

Nennen wir einen „schwarzen“ Körper einen solchen, dessen Absorptionsvermögen für alle Strahlen  $= 1$  ist, so folgt aus dem Kirchhoff'schen Gesetz, daß ein solcher bei jeder Temperatur und in jeder Wellenlänge unter allen regulär strahlenden Körpern die größte Energie aussenden muß.

## § 2. Von irregulärer Strahlung.

Die Strahlung eines Körpers ist als „irregulär“ zu bezeichnen, wenn irgend einer der genannten Sätze, insbesondere das Kirchhoff'sche Gesetz nicht erfüllt ist:

Anzeichen dafür sind z. B., wenn:

- die Strahlung mit der Temperatur des Körpers nicht steigt (ohne daß Aggregatänderungen eintreten),
- oder: der Körper bei gleicher Temperatur verschiedene Strahlungen aussendet, je nach anderen Umständen (die Strahlung also nicht reine Funktion der Temperatur ist),
- oder: irgend eine Strahlung von beliebiger Farbe in größerer Intensität ausgesendet wird als von einem schwarzen Körper von gleicher Temperatur.

In solchen Fällen ist Strahlung sicher nicht allein aus Wärme, sondern mindestens zum Theil aus dritten Energieformen entstanden.

Werner v. Siemens hat z. B. aus der Thatsache, daß brennende Gase leuchten, nicht brennende bei derselben Temperatur aber nicht leuchten, geschlossen, daß erstere irregulär strahlen, was wir durch das Spätere bestätigen zu können glauben.

Wenn einem isolirten Körper nicht Wärme, sondern andre Energieformen, z. B. chemische oder elektrische zugeführt werden, so können mehrere Fälle eintreten.

Entweder: Die andere Energie setzt sich vollständig in Wärme um und diese darauf erst in Strahlung. Es ist dann der Zusammenhang zwischen Temperatur und Strahlung derselbe, als wenn ich direct Wärme zugeführt hätte. Ein Beispiel bietet ein durch elektrischen Strom zum Glühen gebrachter Draht. Derselbe strahlt genau so, wie wenn er durch directes Erwärmen erhitzt wäre, d. h. regulär.

Oder zweitens: die zugeleitete Energie setzt sich vollständig und direct in Strahlung von irgend einer Wellenlänge um. In diesem Fall entsteht offenbar keine Temperaturerhöhung des Körpers. Diese Strahlung ist dann überhaupt keine Funktion der Temperatur. Ein annäherndes Beispiel scheinen die „Geisler'schen Röhren“ zu sein, denn die Erwärmung der in diesen enthaltenen Gase ist eine sehr geringe, jedenfalls so geringe, daß die ihnen eigenthümliche Strahlung durch die Temperaturerhöhung nicht hervorgebracht gedacht werden kann.

Drittens werde die Energie zum Theil zuerst in Wärme, zum Theil direct in Strahlung umgesetzt, in diesem Fall steigt wohl zugleich Strahlung und Temperatur, je mehr Energie zugeleitet wird, aber es besteht eine andere Abhängigkeit zwischen beiden. Ein Theil der Strahlung ist regulär, ein anderer nicht. Dieser Fall betrifft die Flamme. Die Flamme kann als Körper aufgefaßt werden, dem fortwährend che-

mische Energie zufließt. Dieselbe dient theilweise zur Erhitzung der Verbrennungsgase, theilweise wird sie als „chemische Strahlung“, wie wir sagen wollen, sofort ausgegeben. Die Strahlung der Flamme hängt daher in gänzlich anderer Weise von der Temperatur ab, wie wir dies näher beweisen werden.

Ein noch complicirter Fall ist viertens der, daß einem Körper sowohl Wärme als chemische Energie zugeführt wird. Es ist nämlich denkbar, daß der Bruchtheil der chemischen Energie, der sofort in Strahlung umgesetzt wird, also der Betrag der irregulären Strahlung, abhängt von der Temperatur, die der Körper augenblicklich hat, also auch von der Wärme, die zugleich zugeleitet wird. Ein solches Beispiel bieten vorgewärmte Flammen; wir werden sehen, daß bei ihnen die Strahlung mit der Vorwärmung und Temperatur unter Umständen sogar abnimmt!

Durch irreguläre Strahlung kann ferner der sonst unmögliche und dem Carnot'schen Princip anscheinend widersprechende Fall eintreten, daß der bestrahlte Körper höhere Temperatur annimmt als der strahlende. Man denke sich z. B. zwei Körper, die sich nur dadurch unterscheiden, daß der eine blaue Strahlen vollständig, der andere gar nicht absorbiert. Diese bringe man in das Innere einer sehr ausgedehnten Flamme, welche neben beliebiger regulärer Temperatur-Strahlung noch blaue „chemische“ Strahlung aussendet. Werden dann beide Körper die Temperatur der Flamme annehmen? Nein, offenbar nur der, welcher gegen blaue Strahlen indifferent ist. Der andere wird etwas höher erwärmt, und zwar so viel, daß der Ueberschuß seiner Strahlung gleich der von ihm aufgenommenen Energie der blauen Strahlung ist. Da nun alle unsere Temperaturmessungen auf der Voraussetzung basiren, daß wenn zwei Körper mit einem dritten in Wärmegleichgewicht sind, sie es auch untereinander sind, dieser Satz in diesem Fall aber nicht richtig ist, so ergibt sich eine eigenthümliche Schwierigkeit, ja Unmöglichkeit, die Temperatur einer Flamme oder eines sonst irregulär strahlenden Körpers zu definiren.

Der Widerspruch gegen das Carnot'sche Princip, welches bisher noch keine Erfahrung widerlegt hat, und welches eine der Hauptstützen der ganzen mechanischen Wärmetheorie ist, besteht hierbei aber nur scheinbar. Es kann durch irreguläre Strahlung wohl Wärme von einem Körper niederer Temperatur zu einem von höherer übergehen, aber es muß stets chemische oder andere Energie verschwinden; d. h. die Wärme geht nicht „von selbst“ über, wie es in jenem Satz heißt.

Die hier nur angedeuteten principiellen Fragen sind bisher kaum weder theoretisch noch experimentell angegriffen, geschweige denn erledigt worden. Aber, wenn auch die Flammen in besonderem Maße dazu anregen, dürfte hier nicht der Ort sein, näher darauf einzugehen.

### § 3. Geometrisches über Strahlung und Absorption von Gasen.

Die Ausstrahlung fester Körper, bemerkten wir, kann als proportional betrachtet werden ihrer Oberfläche. Das Absorptionsvermögen derselben für ihre eigene Strahlung pflegt nämlich so groß zu sein, daß aus tiefer gelegenen Schichten keine merkliche Energie mehr herausdringen kann.

Die Gase dagegen besitzen zwar auch, wie jeder (regulär oder irregulär) strahlende Körper, ein spezifisches Absorptionsvermögen für diejenigen Wellenlängen, welche sie selbst aussenden. Aber vermöge ihrer bedeutend geringeren Dichte gelangt doch ein großer Theil der Strahlung aus der Mitte einer Gasmasse ungehindert hinaus.

Darum kann man durch Vermehrung der Masse einer Gasschicht, ohne ihre „scheinbare“ Oberfläche zu vergrößern, so lange eine Steigerung ihrer Emission erzielen, bis dieselbe für ihre eigenen Strahlen undurchlässig geworden ist. Dies tritt um so später ein, je geringer die Selbst-Absorption des Gases ist. Anfänglich wächst sogar erfahrungsmäßig sowohl Strahlung als Absorption einer Gasschicht proportional ihrer Dicke und Dichte; dann aber langsamer, bis die Strahlung constant, die Absorption = 1 geworden ist.

Die einfachste Annahme, die man hierbei machen kann, ist die, daß Emission und Absorption eines genügend kleinen Gasquantums einfach **proportional** seiner Masse, aber unabhängig von seiner Dichte oder sonstigen räumlichen Anordnung sind. Dies besagt, daß die einzelnen Gastheile sich gegenseitig in ihrem Verhalten gegen Strahlung nicht beeinflussen. Diese Annahme führt auch in den allermeisten Fällen zu richtigen Resultaten, und speciell für die in Flammen glühenden Dämpfe hat sie Gouy durch optische Methoden als zutreffend bewiesen.

Hieraus lassen sich gewisse Folgerungen ziehen über die Abhängigkeit der Strahlung von der räumlichen Anordnung der Gasmasse, welche für reguläre und irreguläre Strahlung gelten.

Wir nehmen zunächst an, das Gas sei in Form eines Cylinders vom Querschnitt 1 gegeben, in welchem es aber mit in Richtung der Achse beliebig wechselnder Dichte angeordnet sein kann. Es werde nur die Strahlung betrachtet, welche aus dem Endquerschnitt des Cylinders normal austritt.

$J$  sei das Strahlungsvermögen,  $a$  der Absorptionscoefficient der als klein anzunehmenden Masseneinheit. Dann sendet die vorderste verschwindend kleine Schicht des Cylinders von der Masse  $dm$  die Menge

$$J dm$$

aus; die darauf folgende:

$$J (1 - a)^{dm} dm,$$

die dritte:

$$J (1 - a)^{2dm} dm \text{ u. s. w.};$$

also strahlt eine Schicht von der Masse  $m$  aus ihrer Vorderfläche die Summe aller dieser Schichten, d. h.:

$$\int_0^m J (1 - a)^m dm.$$

Der Werth dieses Integrals ist:

$$1 a) J_m = J \frac{1 - (1 - a)^m}{\log \text{ nat } (1 - a)},$$

oder wenn wir  $(1 - a)$  — nämlich den Durchlässigkeitscoefficienten des Gases — mit  $k$  bezeichnen:

$$1\ b) \ J_m = J \frac{1 - k^m}{-\log \text{nat } k}.$$

Hieraus geht Folgendes hervor. Die Strahlung in Richtung der Achse des Gascylinders ist bei gleicher Gasmasse unabhängig von der Vertheilung derselben im Cylinder, also z. B. von seiner Länge oder der Dichte des Gases.

Ferner: Da  $k$  wie  $a$  ein echter Bruch ist, so nimmt  $J$  mit wachsender Masse immer zu, aber immer langsamer, je größer  $m$  ist. Für eine unendlich große Masse wird:

$$2) \ J_\infty = \frac{J}{-\log k}.$$

Das ist also in's Experimentelle übertragen die Strahlung einer Gasschicht, welche eine so große Dicke oder Dichte hat, daß eine Vermehrung derselben keinen Unterschied mehr für die Strahlung ausmacht. Dieser Maximalwerth wird verhältnißmäßig bald erreicht, wenn die Absorption nicht zu gering ist.

Beispielsweise wenn für die Masseneinheit  $k = 0,9$ , also  $a = 0,1$  ist, so wird bereits von 50 Masseneinheiten nur  $\frac{1}{2} \%$  weniger ausgestrahlt als von einer unendlichen Masse.

Ist dagegen  $a$  sehr klein, so wird der Ausdruck (1a), wie man durch Entwicklung des Logarithmus leicht findet:

$$J_m = J \cdot m,$$

d. h. die Strahlung ist proportional der ganzen Masse, wie wir es für das Elementarquantum, die Masseneinheit angenommen hatten.

Aus diesen Verhältnissen erklärt sich die Erfahrung, daß die schwächeren Strahlungsarten eines Gases, für welche also auch  $a$  kleiner ist, bei Vermehrung der strahlenden Schicht verhältnißmäßig schneller anwachsen, als die stark emittirten, daß also das Spectrum eines Gases sich desto mehr dem continuirlichen Spectrum der festen Körper nähert, je dichter und dicker die Gasschicht wird.

Um das Problem noch allgemeiner zu fassen, müssen wir überlegen, welche Aenderung der Strahlung eine Veränderung des Querschnitts des betrachteten Gascylinders bei gleichbleibender Gasmasse ergibt. Wächst der Querschnitt um das  $n^2$ fache, so nimmt die Masse in jedem Cylinder vom Querschnitt 1 um das  $n^2$ fache ab, also ist die Strahlung eines solchen Cylinders jetzt:

$$J \frac{1 - k^{\frac{m}{n^2}}}{-\log k}$$

und die ganze Strahlung:

$$J'_m = J n^2 \frac{1 - k^{\frac{m}{n^2}}}{-\log k}.$$

Es verhält sich also die jetzige Strahlung zu der früheren wie:

$$\frac{J'_m}{J_m} = \frac{n^2 \left(1 - k^{\frac{m}{n^2}}\right)}{1 - k^m}.$$

Dieser Ausdruck wächst mit  $n^2$ , d. h. die Strahlung einer Gasmasse wird durch Verbreiterung ihres scheinbaren Querschnitts vergrößert.

Ist  $k=0$ , d. h. das Gas undurchsichtig, so ist obiger Quotient

$$\frac{J'_m}{J_m} = n^2,$$

d. h. wir erhalten das Gesetz der festen Körper, daß die Strahlung proportional der Oberfläche ist.

Ist dagegen  $k$  nahe  $= 1$ , so wird, wie leicht zu zeigen:

$$J'_m = J_m = 1,$$

d. h. bei sehr durchsichtigen Gasen bleibt die Strahlung unverändert.

Durch Anwendung des oben abgeleiteten geht folgender allgemeiner Satz hervor.

Wenn ich alle Linear-Dimensionen eines beliebig gestalteten Gaskörpers mit der Masse  $m$  mit beliebiger Vertheilung der Dichte, um das  $n$ -fache vergrößere, so daß die ganze Anordnung sich selbst ähnlich bleibt, so ändert sich die Strahlung des Gases auf einen äußeren Punkt wie:

$$n^2 \cdot \frac{1 - k^{\frac{m}{n^2}}}{1 - k^m}.$$

Um das einzusehen, braucht man nur sich den Körper in einzelne Cylinder zerlegt zu denken und diese entsprechend mit zu vergrößern. Ist  $k$  nahe  $= 1$ , so wird jenes Verhältniß auch  $= 1$ ; also die Strahlung eines sehr durchsichtigen Gases ist von seiner räumlichen Anordnung unabhängig.

Das hier abgeleitete bezieht sich nur auf parallele Strahlung, oder es muß der Punkt, für welchen dieselbe gemessen wird, so weit von dem strahlenden Körper entfernt sein, daß dessen Dimensionen nicht in Betracht kommen gegen das Entfernungsquadrat.

Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so sind statt der Elementar-Cylinder Elementar-Kegel einzuführen, und ist es dann offenbar, daß die Vertheilung der Dichte innerhalb derselben nicht mehr beliebig sein darf, da die Strahlung des Massenelementes abnimmt, wie das Quadrat seiner Entfernung vom Beobachter.

Am meisten Interesse hat für uns der Fall, daß sich der bestrahlte Körper im Innern einer strahlenden Gasmasse z. B. einer Flamme befinde. Wie ändert sich auf denselben die Wirkung der Strahlung, wenn dieselbe Gasmasse größere oder kleinere Räume einnimmt?

Man sehe zunächst ab von der Absorption, und denke sich den betrachteten Punkt mit jedem strahlenden Theilchen durch einen Radius vector verbunden. Werden

dann diese sämmtlich durch Hinausrücken der Theilchen um das  $r$ fache vergrößert, so daß diejenigen Theilchen, welche früher eine Kugelschale mit dem Radius 1 bildeten, jetzt auf einer solchen vom Radius  $r$  liegen, so hat die Strahlung jedes einzelnen Theilchens im bestrahlten Punkt um das  $r^2$ fache abgenommen, also auch die ganze Strahlung.

Man kann daher sagen: Nehmen alle Linear-Dimensionen ein und derselben strahlenden Gasmasse um das  $r$ fache, das Volum um das  $r^3$ fache zu, so nimmt die Strahlung (auch die Beleuchtung) in einem entsprechenden, d. h. ähnlich liegenden Punkt des Innern der Masse um das  $r^2$ fache ab und umgekehrt.

Durch Absorption wird hieran nichts geändert; es tritt nur ein schwächender constanter Factor zu dem Ausdruck der Intensität, wie ein etwas complicirter Beweis zeigt. Es ist übrigens leicht zu übersehen, daß die betrachteten Vector-Strahlen immer gleiche absorbirende Massen durchlaufen, welches auch  $r$  sei, daß daher die Schwächung von  $r$  unabhängig sein muß.

#### § 4 Experimentelles über die Strahlung und Absorption nicht brennender Gase.

Nachdem wir die geometrischen Gesetze der Gasstrahlung abgeleitet haben, wollen wir jetzt Daten über ihre faktische Größe geben und zwar zunächst von nicht brennenden Gasen.

Die wichtigsten Untersuchungen über die Strahlung und Absorption nicht brennender Gase rühren her von Tyndall, Magnus und Röntgen. Dieselben haben, wie das bei der Kleinheit der in Betracht kommenden Wirkungen natürlich ist, sämmtlich nur relative Ergebnisse. Insbesondere die Strahlung nicht brennender Gase kann meist nur bei Anwendung der subtilsten Messungsmethoden constatirt werden und es liegen in Folge dessen auch mehr Versuche über die leichter zu beobachtende Absorption der Gase vor; durch das Kirchhoffsche Gesetz ist ja aber bei regulärer Strahlung aus der Absorption auf das Strahlungsvermögen zu schließen, was sich auch in experimentell geprüften Fällen stets als berechtigt erwiesen hat.

Beginnen wir damit zu constatiren, daß es bisher nicht gelungen ist, eine Absorption, geschweige denn eine Strahlung folgender einfacher Gase mit Sicherheit zu constatiren:

Wasserstoff  
Stickstoff  
Ozonfreier Sauerstoff  
Kohlensäurefreie Luft.

Wenn diese Gase rein, vor allem ganz trocken sind, so ist ihre Stellung und Absorption weder mit der Thermosäule noch durch andere thermoskopische Methoden bestimmt nachweisbar. Die kleinen Beträge von Absorption, welche Tyndall und besonders Magnus gefunden haben, schreibt ersterer selbst Fehlern ihrer Methoden zu.

Dagegen hat sich ergeben, daß die Gase mit complicirterem Molecül nicht un-



erhebliche Absorptions- und Emissionsfähigkeiten haben. Ich entnehme z. B. Tyndall's Buch über die Wärme folgende kleine Tabelle.

	Ausstrahlung	Absorption
Luft . . . . .	unmerklich	unmerklich
Sauerstoff . . . .	"	"
Stickstoff . . . .	"	"
Wasserstoff . . . .	"	"
Kohlenoxyd . . . .	12°	18°
Kohlensäure . . . .	18°	25°
Stickoxydul . . . .	29°	44°
Aethylen . . . . .	53°	61°

Die Zahlen sind Ablenkungen einer Galvanometernadel und haben nur relativen Werth. Die Absorption wurde durch die Schwächung bestimmt, welche die Strahlung eines Leslie'schen Würfels beim Hindurchgang durch eine 4 Fuß lange Schicht der Gase erfuhr. Die Ausstrahlung aber kam von einem Strom des betreffenden Gases her, der an einer stark erhitzten Metallkugel vorbeigestrichen war.

Ferner führe ich für einige Gase folgende relative Messungen der Absorption nach Tyndall an:

Luft (scheinbar)? . .	1
Chlor . . . . .	39
Kohlenoxyd . . . .	90
Kohlensäure . . . .	90
Grubengas . . . .	403
Aethylen . . . . .	970
Ammoniak . . . . .	1195
Schweflige Säure noch größer.	

Während diese Zahlen sich auf Atmosphärendruck beziehen, steigen dieselben für größere Verdünnungen aus den im vorigen Abschnitt entwickelten Gründen noch schneller und verhält sich dann z. B. die Absorption der Maßeinheit von Aethylen zu jener (scheinbaren) von Luft wie 7950 zu 1. Dieselben sind ebenfalls durch Schwächung einer künstlichen Strahlung beobachtet.

Um über die absolute Größenordnung dieser Absorptionen eine Anschauung zu geben, sei gesagt, daß eine mit Aethylen unter Atmosphärendruck gefüllte Röhre von 1,23 m Länge 81 % von der Wärmestrahlung eines Leslie'schen Würfels absorbierte, Luft dagegen weniger als 0,23 %.

Die Absorptionsmessungen von Magnus stimmen, wenn nicht in ihrem absoluten Betrag, so doch in ihrer Reihenfolge mit diesen Tyndall'schen überein. Nur in Bezug auf den Wasserdampf hat sich eine bekannte Controverse zwischen beiden Physikern entsponnen, die erst mit Magnus' Tode endete. Jetzt darf man wohl im Sinne Tyndall's für entschieden halten: daß der Wasserdampf ein nicht unerhebliches Ab-

sorptionsvermögen besitzt. Dies hat sich nicht nur durch Tyndall's eigene Versuche mehr und mehr herausgestellt, sondern ist neuerdings von Röntgen durch eine gänzlich verschiedene, bewundernswerth sorgfältig ausgearbeitete Methode bewiesen worden.

Röntgen maß nämlich die plötzliche Volumen-Ausdehnung, welche ein Gas dadurch erleidet, daß es Strahlung absorbiert und also Wärme aufnimmt. Er stellte unzweifelhaft fest, daß feuchte Luft eine solche Ausdehnung zeigt, dagegen trockene nicht. Sogar gelang es ihm durch diese Methode, die Emission von wasserdampfhaltiger Luft bei der Temperatur  $182^{\circ}$  nachzuweisen.

Tyndall bestätigte ähnliches mittelst derselben Methode, die er gleichzeitig und unabhängig erfunden hatte. Quantitativ liegt nach ihm die Absorption für Kalklicht von gesättigter feuchter Luft von  $50^{\circ}\text{C}$  zwischen der von CO und  $\text{CO}_2$ ; und eine Schicht feuchter Luft von gewöhnlicher Temperatur und 4 Fuß Länge hält 17,2 % der Strahlung einer Wasserstoffflamme, dagegen nur 5,8 % von der eines glühenden Platindrahts zurück.

Die letztere Thatsache ist für uns eine sehr wichtige. Sie zeigt eine „selective Absorption“ des Wasserdampfs für die Strahlen der H-Flamme. Es wird hierdurch schon einigermaßen wahrscheinlich, daß in dieser Flamme nicht H, sondern  $\text{H}_2\text{O}$  das eigentlich Strahlende ist. Ebenso war Kohlensäure für die Flamme des Kohlenoxyds ein besonders starkes Reagens. Denn eine mit  $\text{CO}_2$  gefüllte Röhre von  $\frac{1}{30}$  Atmosphärendruck vermochte 50 % der Strahlen der CO-Flamme und nur einige wenige Procent von denen eines festen Körpers zurückzuerhalten.

Röntgen hat fernerhin constatirt, daß sowohl  $\text{CO}_2$  als  $\text{H}_2\text{O}$  die Strahlen einer Bunsenflamme — deren Verbrennungsproducte ja Wasser und Kohlensäure sind — absorbierte und hat auch schon festgestellt, daß von jedem dieser Gase verschieden gefärbte Strahlen bevorzugt würden, ferner daß in der Sonnenstrahlung sowohl Kohlensäure- als Wasserstrahlen wegen des Gehalts der Atmosphäre an beiden Gasen fehlten.

Langley seinerseits hat dann auf dem 12000 Fuß hohen Mount Whitney diejenige Stelle im ultrarothem Wärmespectrum der Sonne mittelst des Bolometers wieder ausgefüllt gefunden, welche sonst offenbar durch den Einfluß des Wasserdampfs abgeschnitten wird.

Diese letzteren Beobachtungen zeigen schon, daß die Strahlungsenergie von Gasen sehr ungleichmäßig über die verschiedenen Wellenlängen vertheilt ist, eine Thatsache, die durch den bekannten Anblick des optischen Linienspectrums von Gasen sich ja nur bestätigt und im Folgenden weiter hervortreten wird.

## § 5. Bisherige Untersuchungen über die Wärmestrahlung verbrennender Gase.

Unter Strahlung verbrennender Gase verstehen wir alle durch die chemische Vereinigung zweier oder mehrerer Gase hervorgerufene Strahlung jeder Art und Farbe, die von Bestandtheilen der Gase selbst ausgeht, also auch die von festem ausgeschiedenen Kohlenstoff herrührende. Da Gasverbrennung bei constantem Volumen innerhalb

fest geschlossener Gefäße zunächst für Strahlungsenergiemessungen unzugänglich ist, so haben wir es ausschließlich mit der Strahlung von freien Flammen zu thun.

Ueber die Strahlung von Flammen sind nun wohl unzählige optische, aber sehr wenige thermische Untersuchungen gemacht worden. Wohl finden sich naturgemäß in fast allen Arbeiten über strahlende Wärme zerstreute Angaben, da ja Flammen die bequemsten und naheliegendsten Wärmequellen sind. Es wurde auch viel über die Natur der Flammenstrahlung philosophirt, ehe die Identität von Licht und Wärme und die Beziehungen beider zur Temperatur klar geworden waren. Schon Melloni fiel es auf, daß die Wasserstoffflamme trotz ihrer hohen Temperatur fast nur dunkle Wärmestrahlen besitze, Tyndall erfand für die Umwandlung, welche diese „dunkle Wärme“ dadurch erfuhr, daß man einen festen Körper in jener Flamme zu hellleuchtendem Glühen brachte, einen eigenen Namen, „Caloreszenz“ (analog Fluoreszenz). Er hat ferner im Spectrum einer *H*-Flamme das Maximum mit der Thermosäule in Ultraroth gefunden, und über die wichtigen Beziehungen, die er zwischen Strahlung gewisser Flammen und der Gasabsorption fand, haben wir berichtet. Auch Magnus hat Vergleiche zwischen der Wärmestrahlung leuchtender, nicht leuchtender mit Natrium gefärbter Flammen einerseits und der von in den Flammen glühenden Platinscheiben andererseits angestellt. Die außerordentliche Verschiedenheit dieser Quellen in Bezug auf Helligkeit und Wärmestrahlung bei offenbar gleicher Temperatur hat ihn sogar zweifeln gemacht an der Lehre von der Gleichartigkeit von Licht und Wärme (Pogg. Ann. 121 u. 124. 1864/65).

Nur zwei Arbeiten habe ich gefunden, welche die Flammenstrahlung zu ihrem eigentlichen Thema gemacht haben. Dieselben sind neueren und neusten Datums und ich muß auf dieselben näher eingehen.

Die erste rührt her von Rosetti („Sul potere emissivo delle fiamme“ Atti dell Acad. dei Linc. 1878—79 sér. 3, vol. 4) und behandelt die Wärmestrahlung der Bunsenflamme und deren Absorptionsvermögen für ihre eigenen Strahlen. Um letzteres zu bestimmen, stellt Rosetti zwei „blaue“ Bunsenflammen, die fächerförmig ausgebreitet sind und möglichst genau die Dicke von 1 cm haben, hintereinander und mißt, wie sich ihre Gesamtwirkung auf die Thermosäule von der Summe der beiden Einzelstrahlungen unterscheidet. Er findet, daß 13% fehlen, also in der vorderen Flamme absorbiert werden. Einen analogen Versuch macht er mit zwei leuchtenden Schnittbrennern, deren Dicke er durch Berührung eines hineingehaltenen Stäbchens zu 4 mm bestimmt. Bei diesem absorbierte die vordere Flamme 5,7% der Strahlen der hinteren.

Aus diesen beiden Daten berechnet Rosetti mittelst des Principes, welches wir in § 3 auseinandergesetzt haben, die Strahlen der entsprechenden unendlich dicken Flammen und nennt dasselbe das „absolute Strahlungsvermögen“ dieser Flamme. Er findet, daß de facto die Dicke von 1 m schon genügen würde, um die Maximalstrahlung hervorzubringen. Die Grundlagen dieser Berechnung scheinen mir zwar keineswegs genügende zu sein. Denn Rosetti nimmt an, daß er es im ersten Fall wirklich mit einer homogenen strahlenden Schicht von 1 cm, im zweiten Fall von 4 mm

zu thun hatte. Nun ist aber bekannt, daß der Verbrennungsproceß, sowie auch die Kohleausscheidung in einer Leuchtflamme sich in einer verhältnißmäßig sehr dünnen Schicht, dem Flammenmantel vollzieht, und es läßt sich bei einem Schnittbrenner ein dunkler Raum zwischen den hellen Schichten nachweisen. Auch eine nichtleuchtende Flamme darf insbesondere in Bezug auf Strahlung keineswegs als homogen betrachtet werden, sondern besteht aus Schichten von sehr verschiedener Strahlungsfähigkeit, wie aus dem Späteren noch näher folgen wird.

Dennoch ist die Berechnung der Strahlung für unendliche Flammendicke als wenigstens annähernd richtig zuzugeben, vorausgesetzt, daß man die Unterschiede des Absorptionsvermögens der am stärksten wirksamen Strahlen vernachlässigen darf. Wie nämlich die Formel

$$J_{\infty} = \frac{J}{-lg k}$$

des § 3 zeigt, ist dieselbe unabhängig von der gewählten Dickeneinheit. Wenn man nur weiß: von der Strahlung einer Schicht dringt so und so viel durch eine zweite gleiche Schicht, so genügt dieses zur Auffindung von  $J_{\infty}$ . Wir glauben daher Folgendes als thatsächliches Resultat Rosetti's annehmen zu können: Denkt man sich so viele nicht leuchtende Bunsenflammen hintereinander gestellt, daß die Strahlen der hintersten nicht mehr durchdringen können, und ebenso eine Reihe von Leuchtflammen (z. B. Schnittbrennern), so verhält sich die gesammte Strahlung (das „absolute“ Strahlungsvermögen nach Rosetti) der nicht leuchtenden Flammen zu der der leuchtenden nach dem genannten Autor wie

$$1,448 : 4,384$$

oder nahe wie

$$1 : 3.$$

Noch einige interessante Folgerungen schließt Rosetti an dieses Ergebnis: In einer früheren Arbeit „Sulla temperatura delle fiamme“ hatte er nämlich die Temperaturen der dunklen und hellen Bunsenflamme calorimetrisch bestimmt zu 1250° und 1150° und außerdem eine empirische Formel zwischen der Temperatur eines schwarzen strahlenden Körpers und den Ausschlägen seiner Thermosäule aufgestellt. Nach dieser Formel ergibt sich, daß, wenn die unendlich dicke, leuchtende Flamme wie ein schwarzer Körper strahlte, ihre Temperatur 1188° sein müßte, was also sehr nahe mit der calorimetrisch gefundenen Zahl übereinstimmt. Hieraus ergibt sich, daß eine solche undurchsichtige, leuchtende Flamme wirklich das Strahlungsvermögen des Rußes besitzt. Für die unendlich dicke, blaue Flamme ergibt sich durch die angegebene, allerdings einigen Bedenken unterliegende Rechnung, daß sie  $\frac{1}{3}$  so viel strahlt als ein schwarzer Körper gleicher Oberfläche und Temperatur. Es ist das also ein viel stärkeres Strahlungsvermögen, als man es gemeiniglich einer nicht leuchtenden Flamme zuzuschreiben geneigt ist.

Diese Messungen Rosetti's sind ein höchst schätzenswerther Beitrag zur Kenntniss des Strahlungsvermögens der Flammen. Wir bemerken, daß die Absorption der Leuchtflamme durch photometrische Methoden öfters geprüft wurde, z. B. von Allard

(L'intensité et la portée des phares, Paris 1876). Die gefundenen Werthe schwanken aber sehr, z. B. berechnet Allard die Durchlässigkeit von einer Schicht von 1 cm mittelst dreier verschiedener Methoden zu

0,97                      0,86                      0,80,

wo also nur der mittlere Werth mit Rosetti's übereinstimmt. Die Fehler kommen eben daher, daß die Dicke der wirklich strahlenden Schicht unbestimmbar ist. Aus eigener Erfahrung kann ich nur anführen, daß ein leuchtender gewöhnlicher Schnittbrenner circa 7 % weniger nach der Schmalseite als nach der Breitseite strahlt, und daß bei einem nicht-leuchtend brennenden der Unterschied viel kleiner ist und etwa 3 % beträgt.

Eine ganz andere Frage, mit weit über die Theorie der Flammenstrahlung hinausgehenden Ausblicken hat sich W. H. Julius in seiner Arbeit über das Wärmespectrum der Flammen vorgelegt (Arch. Néerl. des sciences exactes, tome 22, p. 310, 1888). Das Ziel von Julius ist eigentlich, mittelst der Strahlung Einblick zu erhalten über die Vorgänge in den Molekeln. Da diese im Gaszustand am freisten sich bewegen, ist zu erwarten, daß in ihm die Verhältnisse am einfachsten sein werden. Die Resultate, welche Julius erhält, sind immerhin als wichtige Schritte in der Annäherung an jenes Ziel zu bezeichnen und auch für das folgende von unmittelbarstem Interesse. Als Meßinstrument gebrauchte Julius, wie wir, ein Bolometer — aber ein lineares, welches er in dem mittelst Steinsalzprisma entworfenen Wärmespectrum der Flammen hin- und herführte, um die Curve der Energievertheilung zu bestimmen. Hierbei fand er scharf ausgeprägte Maxima zwischen Strecken, in welchen die Energie fast = 0 war, und durch Vergleich verschiedener Flammen stellte es sich heraus, daß jedes Maximum einem bestimmten der in der Flamme auftretenden Verbrennungsproducte angehöre, daß dagegen die Lage der Maxima unabhängig sei von der Natur der verbrennenden Gase. So fand er ein Maximum für  $H_2O$ , für  $CO_2$ , für  $SO_2$ , für  $HCl$ . Beispielsweise hatte nämlich die Curve der entleuchteten Bunsenflamme zwei ausgeprägte Maxima, das eine derselben fand sich wieder im Spectrum der Wasserstoffflamme und zwar als einziges, das andere in dem der Kohlenoxydflamme. Der Schluß liegt also nahe, daß das eine dem Wasserdampf, das andere der Kohlensäure angehört; ersteres bestätigt sich dadurch, daß das  $H_2O$ -Maximum nicht auftritt, wenn Wasserstoff mit Chlor zu Salzsäure verbrennt, sondern an Stelle davon ein anderes ( $HCl$  angehörig), daß aber ein Absorptionsmaximum des flüssigen Wassers mit jenem  $H_2O$ -Emissionsmaximum zusammentrifft.

Was die  $CO_2$ -Curve anbetrifft, so tritt dieselbe ebenfalls, wie erwartet, in der Cyanflamme und der Schwefelkohlenstoffflamme auf, in letzterer freilich begleitet von 3 anderen Maximis, welche sich theils der schwefligen Säure, theils Zwischenproducten (wie  $COS$ ) angehörig erwiesen.

Aehnlich discutirt Julius noch weitere Curven. Eine Strahlung der einfachen Gase, wie Stickstoff, gelang es dagegen auch Julius nicht, nachzuweisen, auch wenn derselbe, wie in der Cyanflamme, als Verbrennungsproduct auftritt, was jedenfalls durch das geringe Strahlungsvermögen dieses Gases erklärt wird. Auch in der leuch-

tenden Bunsenflamme fand Julius die  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{CO}_2$ -Maxima, daneben aber und sie theilweise überdeckend, eine von ausgeschiedenem Kohlenstoff herrührende Emissionscurve.

Aus dem Flächeninhalt der Curve, welcher ja die ausgestrahlte Gesamtenergie abbildet, ist zu ersehen, daß die Strahlungsenergie des festen Kohlenstoffs gar nicht so erheblich viel größer ist, als die gleichzeitig auftretende Kohlensäure- und Wasser-Strahlung zusammengekommen, was ja auch aus Rosetti's Zahlen hervorging. Ferner, daß die Energie der Kohlensäurestrahlung in ein und derselben Leuchtgasflamme etwa doppelt so groß ist, als die der Wasserstrahlung, was freilich sehr von der Zusammensetzung des Leuchtgases abhängen muß. Schließlich ist zu bemerken, daß die Maxima durchweg im Ultraroth liegen, und auf das sichtbare Spectrum nur ganz verschwindende Beträge der Energie fallen. Wir wollen Julius in seinen weiteren Schlufsreihen nicht folgen, wenn er z. B. einen regelmäßigen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der Maxima und dem Moleculargewicht der Gase aufstellt. Von wesentlichem Interesse für uns ist hauptsächlich die von ihm bewiesene Thatsache, daß die Energie der von Flammen ausgehenden Strahlung sich qualitativ charakterisirt als herrührend von den Verbrennungsproducten. Hieraus ist zu schließen, daß die noch unverbrannten Molekeln in den Flammen nichts Wesentliches zur Strahlung beitragen, obgleich sich so gute Strahler wie z. B. Methan und Aethylen im Leuchtgase finden.

Im Anschluß an diese Untersuchung über das Wärmespectrum der Flammen, sind einige Worte über seine Beziehungen zum optischen Spectrum zu sagen. Bekanntlich besteht auch das Lichtspectrum glühender Gase und Dämpfe aus einzelnen scharf ausgeprägten Linien und Gruppen, deren Lage nach Kirchhoff's und Bunsen's großer Entdeckung charakteristisch ist für die strahlenden Substanzen. Wahrscheinlich sind die Julius'schen Maxima nichts anderes als solche Linien oder Liniengruppen. Doch ist die Intensität der sichtbaren Linien in Energiemaß scheinbar viel kleiner. Das ist z. B. zu schließen aus folgender Thatsache. Die gelbe Natriumlinie ist bekanntlich so hell, daß wir die geringste Spur Natriumdampf in einer Flamme mit der größten Sicherheit und Leichtigkeit sehen. Dagegen bedarf es schon erheblicher Quantitäten Natriumdampf, um einen wahrnehmbaren Einfluß der Gelb-Färbung auf das empfindlichste Bolometer hervorzubringen.

Magnus hatte einmal behauptet, die Wärmestrahlung des Natriumdampfes mit der Thermosäule constatirt zu haben, mußte dies aber ausdrücklich zurücknehmen. Mit einem äußerst fein linearen und empfindlichen Bolometer findet Langley zwar im Spectrum ein plötzliches sehr schnelles Anwachsen und ebenso schnelles Abfallen der Energie an der Stelle der *D*-Linien; der Flächeninhalt dieses Maximums ist aber offenbar so gering, daß er gegenüber der Gesamtstrahlungsenergie der Flamme nicht in Betracht kommt. Unser Auge ist eben ein unendlich viel empfindlicheres Instrument als alle thermoskopischen Instrumente für denjenigen Theil der Strahlen, den wir Licht nennen. Wir sind daher bei glühenden Gasen noch weniger als bei festen Körpern berechtigt, aus der Stärke ihrer Färbung auf die Intensität der Gesamtstrahlung zu schließen, da die einzelnen sichtbaren Linien anscheinend äußerst geringe Energie

besitzen. Bekanntlich enthält ja sogar die stärkste irdische Strahlung fester Körper, die des elektrischen Bogenlichts, nur höchstens 10 % Licht, trotzdem die Energie hier continuirlich über das Spectrum vertheilt ist.

Uebrigens hat Draper in einer Arbeit über den Zusammenhang zwischen chemischer Action und Strahlung schon auf die Thatsache hingewiesen, daß auch alle Flammen ein schwaches continuirliches Spectrum haben, was dadurch bestätigt wird, daß auch nach Julius' Messungen die Energie selten völlig auf 0 herabgeht. Es scheint, daß dieses continuirliche Spectrum unter gewissen Umständen stärker zur Geltung kommt. Dafür spricht z. B. der Versuch Frankland's, wonach eine unter 10 Atmosphären Druck brennende Wasserstoffflamme hellleuchtend brennt und ein continuirliches Spectrum aussendet. Draper glaubte auch nachweisen zu können, daß für die Flammen wie für alle anderen Körper das nach ihm benannte Gesetz gelte, wonach mit steigender Temperatur immer brechbarere Strahlen auftreten. Er wies in der That nach, daß der kältere Kern der Flamme mehr rothes Licht aussendet als der heißere Mantel. Sein allgemeiner Schluß aber, daß je heißer eine Flamme und je intensiver der chemische Proceß ist, sie desto mehr blauere Strahlen aussende, ist wohl ohne weiteres zurückzuweisen. Man kann stark blauleuchtende Flammen herstellen (z. B. wenn man Schwefelkohlenstoffdämpfe mit Luft, oder Kohlensäure mit Leuchtgas mischt), die so kühl sind, daß ein fester Körper in ihnen nicht rothglühend wird.

Das Draper'sche Gesetz kann auch nur für reguläre Strahlung gelten, da es eng mit dem Kirchhoff'schen zusammenhängt. Möglicherweise ist das continuirliche Spectrum der Gase eine reguläre Strahlung, welche neben der viel intensiveren chemischen Strahlung besteht. Es ist das Verhältniß der beiden Spectra noch keineswegs aufgeklärt. Für uns genügt es vorläufig, zu wissen, daß die Energie des continuirlichen Wärmespectrums, sowohl nach dem Urtheil des Auges, wie nach der Wirkung auf das Bolometer sehr klein ist gegen die der „charakteristischen“ Strahlungen, nämlich jener Julius'schen Maxima. Immerhin mußte seine Existenz erwähnt werden; und um Irrthümern vorzubeugen, sei noch gesagt, daß dasselbe natürlich nicht zu verwechseln ist mit dem continuirlichen Spectrum des ausgeschiedenen Kohlenstoffs in Lichtflammen, dessen Energie ja eine sehr erhebliche ist.

## Kapitel II. Eigene Versuche.

### § 1. Plan und Anordnung der Versuche.

Dank den Untersuchungen, deren Ergebnisse wir darzustellen versucht haben, ist nicht nur die Thatsache der Strahlungs- und Absorptionsfähigkeit der meisten nicht brennenden Gase, sondern auch ihre relative Größe festgestellt worden. Es ist ferner für verbrennende Gase die Qualität, d. h. spectrale Zusammensetzung und ihre Beziehung zu der chemischen Natur der Verbrennungsproducte aufgeklärt.

Dagegen sind Angaben irgend welcher Art über die absolute Größe der bei Verbrennungen zu Stande kommenden Strahlung, über deren Zusammenhang, sei es mit der Temperatur, sei es mit der frei werdenden Verbrennungsenergie überhaupt

nicht vorhanden. Wohl hat Péclet (nach Ferrini, Technologie der Wärme, S. 147) einige solche Messungen für feste Brennmaterien ausgeführt, aber in Bezug auf Strahlung von Gasverbrennung beschränkt sich, soviel wir wissen, alle quantitative Kenntniss auf die technischen Lichtstärkemessungen, die natürlich nur subjective Helligkeit, nicht objective Energie der Lichtstrahlung berücksichtigen. Und doch ist es gerade die Frage nach dem calorimetrischen Betrag der Gasstrahlung, welche nicht nur für wissenschaftliche, sondern auch für technische Zwecke von der wesentlichsten Bedeutung ist.

Man muß sich aber von vorn herein darüber klar sein, daß das Problem, die Größe der durch Verbrennung einer gewissen Gasmasse entwickelten Strahlung zu bestimmen, eine Unbestimmtheit enthält, welche damit zusammenhängt, daß man schwer definiren kann, was man als Ende einer Verbrennung bezeichnen soll. Es ist nämlich klar, daß, wenn man die Producte der Verbrennung vor jeder Berührung mit anderen Körpern, sei es atmosphärische Luft, seien es feste Wände, schützen könnte, daß dann nothwendig ihre ganze Verbrennungswärme allmählich als Strahlung ausgegeben werden würde. Diese Voraussetzung ist nicht zu erfüllen, und es hätte auch gar keinen Sinn und Interesse, sie zu erfüllen. Ein Theil, ja meistens der größte Theil der theoretisch disponiblen Wärme wird und muß immer durch Berührung verloren werden, wie viel dies sein wird, hängt aber von der Versuchsanordnung ab. Es wäre also vielleicht rationell, als Ende der Verbrennung zu bezeichnen den Punkt, wo die verbrannten Gase die Temperatur der Umgebung erreichen, und den Complex aller noch erwärmten Gastheilchen „Flamme“ zu nennen. Die Aufgabe würde dann sein, die Strahlung der so definirten „Flamme“ zu messen, deren Betrag natürlich mit den Bedingungen der Verbrennung variirt. Aber selbst dieses läßt sich experimentell nicht streng ausführen. Denn bei Verbrennungen in freier Luft, die man allein zu Strahlungsmessungen benutzen kann, verbreiten sich die Verbrennungsproducte einer Flamme durch ihren Auftrieb und durch Diffusion über so große Räume, daß man sie mit einem Mefsinstrument, wie es das Bolometer ist, gar nicht übersehen kann. Darum muß man sich darauf beschränken, die Ausstrahlung der eigentlichen sichtbaren Flamme und ihrer nächsten Umgebung zu beobachten. Doch kann man sich leicht überzeugen, daß der Betrag an Strahlung, der durch die nicht mehr sichtbaren Verbrennungsproducte aus dem Bereich der Messung entführt wird, nur wenige Procent der Strahlung der Flamme selbst beträgt, und es ist offenbar, daß dies im Allgemeinen desto weniger sein wird, je kleiner die Flamme ist. Aus diesem Grunde und im Hinblick auf die Dimensionen der Bolometer-Diaphragmen, außerdem aber wegen der nothwendigen Beschränkung des Consums (wenigstens der selbst dargestellten Gase) war es besser, die Messungen vorläufig an verhältnißmäßig kleinen Flammen auszuführen.

Der Gegenstand der folgenden Versuche kann also dahin präcisirt werden, diejenige **absolute** Strahlung eines Normalquantums von Gas (z. B. eines Liters) kennen zu lernen, welche dasselbe während seiner Verbrennung in Form einer sichtbaren freien Flamme unter verschiedenen Bedingungen entwickelt. Dieses geschieht am einfachsten in der Weise, daß man den Betrag der Strahlung in Calorien, welche eine stabile Flamme während einer Mi-



nute aussendet, dividirt durch die **gleichzeitig** consumirte Gasmenge, ausgedrückt in Litern. Diesen Quotienten bezeichnen wir der Kürze wegen mit „**absolutem Strahlungsvermögen**“ der Flamme. Dasselbe ist durchweg mit dem im ersten Theil beschriebenen Bolometer bestimmt worden. Darum war es zunächst kürzer, zumal solange es sich um relative Versuche handelte, das Strahlungsvermögen nicht in Calorien, sondern in Skalentheilen des Bolometerausschlags bei normaler Empfindlichkeit ( $E=100$ ) und gleicher Entfernung (zufällig wurde  $a=600$  mm gewählt) auszudrücken.

Es war ferner aus später anzuführenden Gründen bequemer, alle Angaben auf den Consum von 1,020 l als Einheit statt auf den von 1 l pro Minute zu reduciren. Das in diesen Einheiten ausgedrückte „Strahlungsvermögen“ bezeichnen wir mit  $F$ .

Der Buchstabe  $F$  bedeutet also im Folgenden den Ausschlag des Bolometers unter dem Einfluß einer in 600 mm Entfernung befindlichen Flamme, in welcher 1,020 l Gas pro Minute verbrennen würden. Mittelst der Bolometerconstante  $E$  (siehe Ersten Theil, Kap. II) wird  $F$  leicht in Energiemaß umzurechnen sein.

Unter den Bedingungen, von welchen die Strahlung der Flammen abhängt, ist die Temperatur eine. Es wurde aber darauf verzichtet dieselbe eigentlich thermometrisch zu messen; vielmehr wurde sie, soweit sie von Interesse war, dadurch thermoskopisch beobachtet, daß die Strahlung einer in der Flamme glühenden blanken Platinscheibe von genau angegebener Oberfläche gemessen wurde, deren Stiel so gebogen war, daß er keine Strahlung zum Bolometer senden konnte. Es dürfte dadurch möglich werden, nachträglich die Temperatur der Scheibe zu bestimmen, wenn die Daten für die absolute Strahlung des Platins in genügender Weise sichergestellt sein werden.

Im Uebrigen war die Anordnung der Versuche die folgende:

Das Bolometer war so aufgestellt, daß die strahlungsempfindlichen Drähte über dem Nullpunkt einer Millimeterskala lagen, auf welcher die Brenner bis zur Entfernung von 1500 mm hin- und hergeschoben werden konnten. Die Höhenlage des Bolometers konnte variirt werden, so daß es dem Mittelpunkt der Flammen gegenüber lag. Die Flammenhöhe war, wie gesagt, durch die Dimensionen der Bolometerdiaphragmen eine beschränkte. Denn eine der Hauptbedingungen für die Richtigkeit des Resultats ist, daß der ganze Flammenkörper von jedem Punkt des Bolometerdrahts aus sichtbar sei. In der meist gebrauchten Entfernung von 600 mm durfte derselbe 60 mm, in der von 1500 circa 120 mm hoch sein.

Der Consum „ $G$ “ an Brenngas wurde durch die Senkung der dasselbe enthaltenden Gasometerglocke bestimmt. Diese Glocke, die circa 50 l faßte, hing an Ketten, deren Gewicht den Gewichtsverlust der Glocke beim Einsinken in das Wasser annähernd äquilibrte; in der That waren die Druckschwankungen während der Senkung sehr kleine. Dieselben brachten auch keinen Schaden, weil circa alle 5 Minuten der Consum controlirt wurde. Letzteres geschah folgendermaßen:

Die Glocke trug einen Index, welcher an einer Millimeterskala entlang glitt und  $\frac{1}{4}$  mm zu schätzen erlaubte. Die Senkung von 1 cm entsprach dem Consum von

1,029 l, daher ich dieses Volumen als Consumeinheit wählte. Die Beobachtung geschah entweder so, daß bei stillstehender Glocke der Stand derselben abgelesen wurde, dann in einem nach der Secundenuhr notirten Zeitmoment der Hahn geöffnet und — nach Vollendung der Bolometerbeobachtung — in einem abermals notirten Moment wieder geschlossen wurde. Die eingetretene Senkung, dividirt durch die verflossenen Minuten, gab dann den Consum pro Minute.

Oder es wurde während des Sinkens von Zeit zu Zeit mit der Uhr in der Hand der Stand beobachtet, was zwar etwas weniger sichere Ablesungen giebt, aber bei einiger Uebung vollständig genügte, da die Glocke meist sehr langsam sank.

Bei vielen Versuchen wurde dem brennenden Gas noch ein zweites, zumeist Luft beigemischt, dessen Menge ebenfalls zu bestimmen war. Zur Aufnahme derselben diente ein zweites, größeres, circa 300 l fassendes Glockengasometer („L - Gasometer“). Die Ablesung des Consums durch Senkung wäre hier wegen zu großen Querschnitts zu ungenau gewesen; es wurde daher für Messung des zweiten Gases eine gewöhnliche Experimentir-Gasuhr von Julius Pintsch genommen, welche durch die Umdrehung des Zeigers während 1 Minute den Consum pro Stunde angab. Diese Gasuhr wurde von Zeit zu Zeit mit der Senkung des G-Gasometers verglichen, wobei sich ergab, daß sie zwischen 2 und 3% zu wenig angab. Indem dieser Fehler zu 2,9% angenommen wurde, erhielt ich das volumetrische Verhältniß, in welchem beide Gase gemischt waren, einfach dadurch, daß ich die Angaben der Gasuhr dividirte durch die gleichzeitige Senkung des G-Gasometers in Centimetern, da 1 cm nahe 1,029 l entspricht. Die hierdurch vielleicht begangene kleine Ungenauigkeit fällt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mit Gasuhren. Die Einzelablesungen an der Gasuhr stimmten zwar bei schnellerm Gang (wenn der Zeiger mehr als eine Umdrehung pro Minute machte) ausgezeichnet überein. Bei langsamem Gang wurden stets mehrere Ablesungen gemacht und das Mittel genommen. Die kleine Volumenausdehnung der Gase beim Verlassen der Gasometer wird vorläufig vernachlässigt. Der Ueberdruck im L-Gasometer betrug meist 135 mm Wasser, im G-Gasometer 55 mm.

Eine einzige Beobachtung bestand also in Folgendem: Die Flamme brennt.

1. Der Stand des „G“-Gasometers wird mit einer Uhr in der Hand zu einer bestimmten vollen Minute abgelesen und Zeit und Stand notirt.
2. 3, 4, ja 5 Bolometerverrückungen (je nach dem „Drift“ des Galvanometers) werden in Zeitdifferenzen von 1½ Minuten gemacht, die entsprechenden Galvanometerablesungen notirt.
3. Um nicht zu viel Zeit und Gas zu verlieren, wird während dieser Zeit auch der Gang der Gasuhr von Minute zu Minute beobachtet und notirt.
4. Der Stand des G-Gasometers wird abermals mit Zeitnotirung abgelesen, resp. der Moment der Hahnschließung notirt.

Da somit dreierlei Beobachtungsreihen neben einander trafen, welche noch dazu an bestimmte Zeitmomente gebunden waren, so beanspruchten die Versuche viel Uebung und Geduld.

Nachträglich war dann die Reduction der Galvanometerablesungen auf normale Empfindlichkeit  $E$  des Bolometers, auf die Entfernung  $a=600$  mm, ferner auf den Normalconsum 1,029 Liter pro Minute und entsprechende Umrechnung der Gasuhrangaben etc. etc. auszuführen. Diese zahllosen Rechnungen sind mit dem Rechenstab gemacht worden. Für solche Regeldetri-Aufgaben ist derselbe geradezu unschätzbar, da man leicht und sehr schnell auf  $\frac{1}{4}$  % genau damit rechnet und oft ganze Zahlencolumnen mit einer einzigen Einstellung bewältigt.

Alle erwähnten kleinen Ungenauigkeiten durften hier noch begangen werden, wo es sich erst um Erschließung unbekannter Thatsachen handelte. Sie verschwinden vollständig gegen die Schwankungen, welche das Strahlungsvermögen scheinbar derselben Flamme an verschiedenen Tagen zeigt.

## § 2. Das Leuchtgas.

Die bei Weitem größte Mehrzahl der Versuche ist selbstredend mit Leuchtgas gemacht. Dasselbe zeigt freilich den großen Uebelstand, wechselnde Zusammensetzung zu haben. Durch die Güte der Centralleitung der Berliner städt. Gasanstalten erhielt ich 12 Analysen, die theils in derselben Woche an den verschiedenen Gasanstalten, theils in derselben Anstalt an verschiedenen Tagen ausgeführt worden waren. Dieselben stimmen außerordentlich überein; ihr Mittel ist zu Volumprocenten =

H	50,8
CH <sub>4</sub>	29,4
CO	10,1
Schwere Kohlenwasserstoffe	4,2
CO <sub>2</sub>	3,0
N	2,7
O	0,4
	<hr/>
	100,1

Die äußersten angegebenen Werthe für den Gehalt an Wasserstoff sind 48,17 und 53,37; für Methan: 27,50 und 31,59; für die schweren Kohlenwasserstoffe: 3,65 und 5,79; für das Leuchtvermögen 16,7 bis 17,8 Kerzen bei 150 l Consum im Argandbrenner. Wenn man annimmt, daß die „schweren Kohlenwasserstoffe“ aus Aethylen bestanden, berechnet sich aus jener Analyse das Gewicht eines Liters = 0,531 g.

Die theoretisch zur Verbrennung von einem Liter des Gases hinreichende Menge Sauerstoff:

$$= 1,014 \text{ l,}$$

die entsprechende Menge Luft:

$$= 4,85 \text{ l,}$$

endlich die Verbrennungswärme von 1 l

$$= 5330 \text{ Gramm Calorien}$$

oder von 1 g

$$= 10,040 \text{ Gramm Calorien*)}$$

---

\*) Die obige, Annahme, daß die schweren Kohlenwasserstoffe ganz aus Aethylen beständen, ist willkürlich und wohl zu niedrig gegriffen. Nehmen wir statt dessen einen sehr schweren Kohlenwasserstoff,

Um gleich einen Begriff davon zu geben, wie sehr das Strahlungsvermögen wechselt, stelle ich beliebig aus meinem Versuchsjournal herausgegriffene Messungen desselben zusammen, welche sich auf die „entleuchtete“ Flamme gewöhnlicher Bunsenbrenner von 10 mm Rohrdurchmesser beziehen, der gerade so viel Luft beigemischt ist, daß eben kein Kohlenstoff mehr ausgeschieden wird; dieselben sind allerdings unter verschiedensten Umständen (wechselndem Consum, Entfernung, Brennerexemplar) gemacht und nicht etwa als Controllmessungen ausgeführt worden:

$$F = \left\{ \begin{array}{l} 212 \\ 228 \\ 232 \\ 214 \\ 230 \\ 265 \\ 212 \\ 226 \\ 165 \\ 203 \\ 205 \\ 215 \\ 170 \\ 194 \end{array} \right.$$

---

Mittel: 216.

Man sieht, daß einige Zahlen, z. B. 165 und 170, ganz erheblich vom Mittel abweichen; aber ich glaube von diesen versichern zu können, daß sie nicht auf Beobachtungsfehlern oder Irrthum beruhen. Da ich nun der Constanz meines Bolometers so gut wie gewiß bin, so können die Aenderungen nur liegen an wechselnder Zusammensetzung entweder des Leuchtgases oder der Zimmerluft. Betreffs ersterer Annahme läßt sich eine Schätzung gewinnen, wenn man aus den später zu gebenden Daten und Gesetzen über die Strahlung verschiedener Gase zu berechnen sucht, wie sich die Strahlung des Leuchtgases ändern muß, wenn seine Zusammensetzung wechselt. Es ergibt sich, daß, wenn man nur innerhalb der obigen officiellen Mittheilungen über die Schwankungen bleibt, die Strahlung sich um 15 % ändern kann (legt man Butylen statt Aethylen zu Grunde: sogar um 19 %).

Zweitens aber kann die Zimmerluft je nach ihrer Beschaffenheit verschiedene Beträge der Flammenstrahlung absorbiren, ehe sie zum Bolometer gelangen. Dieser Einfluß läßt sich nach den Tyndall'schen Arbeiten beurtheilen. Von der „Wasser“-Strahlung der Flammen wurden hiernach bei 4' Entfernung 17 % absorbirt wenn die Luft ganz gesättigt ist; und aus einer anderen Beobachtung folgt, daß bei einem Kohlen-

---

das Butylen, so steigt das theor. spec. Gewicht auf 0,583, die Verbrennungswärme des Liters wächst nahe im selben Betrage, während die pro Gramm unverändert bleibt. Die theoretische Sauerstoff- und Luftmenge steigen um 12,5 %. Die Wahrheit liegt in der Mitte zwischen beiden Annahmen.

säuregehalt der Luft von 0,3 % 7 % der CO<sub>2</sub>-Strahlung verloren gehen würden. Derartige allerdings ungünstige Zustände der Atmosphäre können doch in einem kleinen Zimmer, wo viele Flammen brennen, leicht vorkommen.

Ich denke jedenfalls, daß sich durch Summation dieser beiden Unregelmäßigkeiten leicht die angeführten Schwankungen im Betrage der Leuchtgasstrahlung erklären. Um ihnen zu entgehen, habe ich Messungen, die unmittelbar verglichen werden mußten, stets kurz hintereinander ausgeführt.

### § 3. Abhängigkeit der Strahlung von der Form der Flamme.

Das „Strahlungsvermögen“ der Flamme berechnen wir dadurch, daß wir die ganze Strahlungswirkung dividieren durch den Consum. Damit ist aber weder gefordert noch behauptet, daß die Strahlung proportional dem Consum, also das Strahlungsvermögen unabhängig vom Consum sei. In der That ist das auch nur innerhalb gewisser Grenzen für die entleuchtete Bunsenflamme der Fall; z. B. für den:

$$\begin{array}{l} \text{Consum } G = 0,249 \quad 0,452 \quad 0,858 \quad 1,208 \text{ l pro Minute} \\ \text{war } F = 97 \quad 166 \quad 164 \quad 155 \end{array}$$

und ein andermal war:

$$\begin{array}{l} \text{für } G = 0,233 \quad 0,344 \quad 0,470 \quad 1,01 \quad 1,80 \text{ l} \\ F = 125 \quad 155 \quad 194(?) \quad 172 \quad 172. \end{array}$$

Wenn die Flamme sehr klein ist, scheint die abkühlende Wirkung des Rohrs in Betracht zu kommen; zu große Flammen dagegen sind für das Bolometer nicht mehr übersichtlich. Für leuchtende Flammen ist die Aenderung noch viel größer, wie z. B. folgende Reihe zeigt:

$$\begin{array}{l} G = 0,31 \quad 0,42 \quad 0,78 \quad 1,22 \text{ l pro Minute} \\ F = 275 \quad 323 \quad 430 \quad 455. \end{array}$$

Bei  $G = 0,78$  und  $1,22$  trat schon Rußbildung ein.

Wie hier, so habe ich bei den verschiedensten Flammen gefunden, daß Rußbildung immer die Strahlung steigert, es sei denn, daß sie so stark wird, daß die Strahlung vermöge der ungenügenden Verbrennung wieder schlechter wird, was aber erst ziemlich spät eintritt.

Flammen, die in ihrem Consum sehr verändert werden können, ohne daß Rußbildung eintritt, und ohne daß der Brennerkopf stark kühlt, haben annähernd constantes Strahlungsvermögen.

Die „hellen“ Flammen sind im Folgenden möglichst so groß gewählt, daß sie nicht rußen.

### § 4. Abhängigkeit von dem Durchmesser der Flamme.

Es wurden verschiedene Messingrohre als Brenner benutzt.

Es ergab sich bei ungefähr gleichem Consum von 0,5 l für vier entleuchtete Flammen:

$d = 18 \text{ mm}$	$d = 9,4$	$d = 4,6$	$d = 2 \text{ mm}$
$F = 217$	$= 203$	$162$	$82$
für 5 „helle“; für dieselben $d$ :			
$F = 278$	$353$	$397$	$220$
			$94$
			für $d = \frac{1}{2} \text{ mm}$

Hier zeigt sich also ein wesentlicher Unterschied zwischen der blauen und hellen Flamme. Das Strahlungsvermögen der ersteren nimmt zu, je dicker und größer die Flamme wird, dagegen hat das der hellen Flamme ein Maximum, welches in der Nähe des Durchmessers von 5 mm liegen mag. Aehnliches findet bekanntlich in Bezug auf den Lichteffect statt, woraus ja die Construction der Argand- und meisten Intensivbrenner mitbedingt wird.

Variirt man die Flammenformen in anderer Weise, so ergeben sich ebenfalls bedeutende Verschiedenheiten zwischen leuchtender und nichtleuchtender Flamme.

Ich stelle z. B. die Strahlungsvermögen von folgenden Brennern zusammen:

	$d =$ Durchmesser	$G =$ Consum pro Min.	$F =$ Entleuchtet	Strahlungsvermögen Leuchtend
Einlochbrenner . . . .	2 mm	0,475	84	225
Bunsenbrenner . . . .	9 „	0,60	234	340
Großer Bunsenbrenner . .	30 „	2,65	305	320
Schnittbrenner . . . .		2,0	104	285
Argandbrenner . . . .		1,96		403

Der „große Bunsenbrenner“ war einer von jenen, welche J. Pintsch zum „Auer'schen Glühlicht“ liefert, mit einem conischen Netz zur Verhütung des Durchschlagens. Der Argandbrenner brannte ohne Cylinder (um nicht durch diesen Strahlung zu verlieren), aber zur Verhütung des Rußens mit künstlichem Luftzug.

Man erkennt aus diesen Zahlen: je größer und compacter die Flamme ist, d. h. je kleiner das Verhältniß ihrer freien Oberflächen zu ihrem Volum ist, desto größer wird die Strahlung der nichtleuchtenden Flamme und desto geringer ist das Ueberwiegen der Kohlenstoffstrahlung. Für die leuchtenden Flammen giebt es dagegen gewisse Anordnungen der Flammen, welche das Strahlungsvermögen zu einem Maximum machen, die zwar wahrscheinlich nicht identisch, aber benachbart denen sind, welche größte Lichtstärke liefern.

## § 5. Die Abhängigkeit der Strahlung von der mit dem Leuchtgase gemischten Luftmenge.

Wenn man dem aus einem cylindrischen Rohr brennenden Leuchtgase mehr und mehr Luft zumengt, so wird die Flamme allmählig entleuchtet; dann bildet sich der bekannte blaue Kegel, welcher immer niedriger und niedriger wird, bis er ein gewisses Minimum erreicht, von dem an er bei vermehrtem Luftzutritt wieder wächst, bis endlich die Flamme von dem Rohre abreißt und verlöscht. Die Gestalt des Kegels hängt bekanntlich ab von der Ausflußgeschwindigkeit des Gemisches  $v$  und seiner Entzündungsgeschwindigkeit  $q$ , und zwar so, daß der Sinus des halben Kegelwinkels  $= q/v$

ist. Nennen wir  $L$  die Anzahl Liter Luft, welche 1 Liter Leuchtgas beigemischt sind, so wird jener Sinus am größten, also der Kegel am niedrigsten, wenn  $\frac{d(\varphi/v)}{dL} = 0$  also  $\frac{d\varphi}{dL} = \frac{dv}{v}$  ist, d. h. wenn weiterer Luftzusatz beide Geschwindigkeiten um gleiche Bruchtheile verändert. Dieser Punkt, welcher bei unserem Leuchtgas ungefähr bei  $L = 4,0$  liegt, fällt annähernd zusammen mit dem Punkt der größten Entzündungsgeschwindigkeit (also  $\frac{d\varphi}{dL} = 0$ ). Letztere ist nämlich zufälligerweise für dasselbe Leuchtgas von Herrn W. Michelson einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden, als ich eben die folgenden Versuche machte (Wied. Ann. 37, 1889). Das genaue Maximum der Entzündungsgeschwindigkeit ergab sich ihm als in der Nähe von  $L = 4,5$  liegend; die Richtung dieser Abweichung vom Kegelminimum ( $L = 4,0$ ) war durch eine leichte Ueberlegung vorauszusehen. Ebenfalls tritt fast genau mit dem Kegelminimum bei  $L = 4,0$  ein merkbarer Farbenwechsel des Flammenkegels von blau zu lila ein, welcher es erleichtert, jene Grenzmischung durch Hahnregulirung zu treffen. Endlich werden wir sogleich zeigen, daß auch die Temperatur der Flamme ebenfalls bei dieser selben Mischung (jedenfalls zwischen ihr und der Michelson'schen) ein Maximum erreicht. So sehr man es auch erwarten sollte, ist diese wichtige Mischung doch nicht identisch mit dem theoretischen Knallgasgemisch; denn, wie wir sahen, ergibt die Rechnung zum mindesten 4,85 Liter Luft auf 1 Liter Leuchtgas. Eine ähnliche Abweichung haben Mallard und de Chatelier bei ihrer Bestimmung der Entzündungsgeschwindigkeit gefunden.

Um alle diese Erscheinungen aber rein beobachten zu können, müssen die Gase 1. unter sehr constantem Druck ausfließen; 2. eine längere Rohrstrecke schon gemischt durchfließen; 3. das Brennerrohr muß eine senkrecht gestellte cylindrische Röhre von um so größerer Länge sein, je weiter das Rohr ist (ich hatte z. B. Messingrohre von 1 Meter Länge). Nur unter diesen Umständen treten keine Wirbelungen in der Flamme ein und ist dieselbe absolut stabil.

Ich habe eine größere Anzahl von Beobachtungsreihen über die Strahlung solcher Leuchtgasluftgemische gemacht und dieselben in Curven als Funktion des einem Liter Leuchtgas zugemengten Luftvolums  $L$  dargestellt und gebe einige derselben auf umstehender Fig. 8.

Die Curve I<sub>a</sub>, I<sub>b</sub> beziehen sich auf Flammen, deren Basisdurchmesser = 5,6 mm war; für diese habe ich die meisten, nämlich 7 Curven bestimmt. Es sind gerade die beiden am weitesten auseinander liegenden, welche ich abgebildet habe. Die anderen verliefen zwischen ihnen ganz parallel. Curve II gehört einer Flamme vom Durchmesser 7,4 mm an, III einer solchen von 11,8 mm, IV endlich einer Flamme, der die Luft centrisch wie im Gebläse zugeführt wurde (äußerer Basisdurchmesser = 6 mm).

Die (— . — . — .) Curve *a* stellt die Strahlung einer blanken Platinscheibe von 10 mm Durchmesser dar, welche in der Flamme I<sub>b</sub> glühte, und giebt also ein Bild des Temperaturgangs der Flamme; *b* ist eine analoge Platinstrahlung in einer anderen Flamme. Man beobachtete hierzu zuerst: Strahlung der Flamme plus der des Platins,

dann die Strahlung der Flamme allein. Die Curven stellen die Differenz beider Beobachtungen, also die Platinstrahlung (übrigens mit verdoppelten Ordinaten) dar. Darüber, daß beide Curven nicht besser zusammenfallen, wundere man sich nicht. Es hat sich nämlich im Laufe aller Versuche ergeben, daß die Strahlung solcher Platinscheiben eine sehr variable Größe ist, welche nicht, wie man erwarten sollte, nur von der Mischung der Gase, sondern auch dem Consum, der Gestalt der Flamme, dem Ort in derselben (es wurde immer die Stelle über der Spitze des Kegels gewählt) u. A. abhängt. Es kommt dies daher, daß die Scheiben den Flammen einen nicht zu vernachlässigenden Theil ihrer Wärme entziehen, weshalb sie in größeren Flammen (*ceteris paribus*) heißer werden, als in kleinen. Es ist also eine solche Scheibe eigentlich nur innerhalb ein und derselben Flamme als Thermoskop zu gebrauchen.

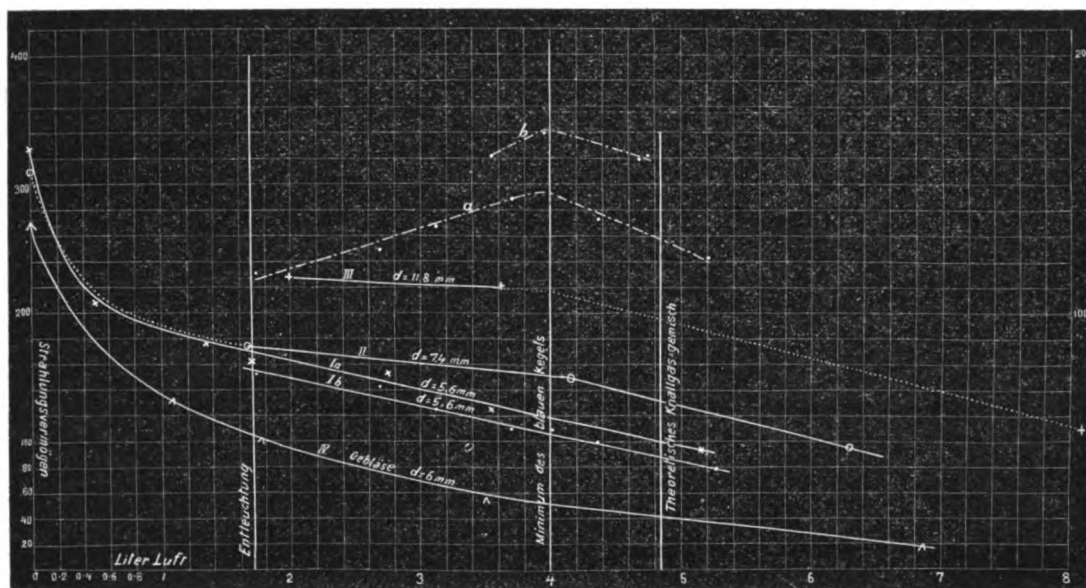


Fig. 8.

Es mag scheinen, daß manchmal gar zu wenige Beobachtungen zur Begründung der Curven in der Zeichnung notirt sind; doch war die Zahl der ersteren durch das vorhandene Gasquantum beschränkt, und dieses war insbesondere bei den weiten Röhren sehr schnell erschöpft.

Ich mußte mir darum dadurch helfen, daß ich die Curven öfter bestimmte und so ihren allgemeinen Charakter kennen lernte. Wenn an den verschiedenen Tagen die absoluten Ordinatenhöhen etwas verschieden waren, so blieben doch die Curven sich stets parallel und den abgebildeten ganz ähnlich. Das rechte Ende der Curven ist stets durch das Abreißen der Flamme bestimmt. Zu noch weiteren Röhren als 11,8 mm konnte ich wegen des Durchschlagens in der Nähe des Minimums nicht fortstreiten.



Folgendes ist an diesen Curven merkwürdig:

Während die Strahlung der in der betreffenden Flamme glühenden Platinscheibe ein ausgesprochenes Maximum bei  $L = 4$  besitzt und also anzeigt, daß hier das Maximum der Flammentemperatur liegt, so zeigen die Flammen trotzdem eine beständige Abnahme der Strahlung. Bei den dickeren haben die Curven allerdings einen Inflexionspunkt für  $L = 4$  und bekunden gleichsam eine Tendenz zu einem Maximum, das aber durch irgend einen stärkeren Einfluß verdeckt wird.

Das schnelle Ansteigen der Curven am linken Ende ist leicht erklärlich: es rührt von der Strahlung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs her.

Wie schon im vorigen Paragraphen gesagt war, ist die Höhe des Strahlungsvermögens bei den „entleuchteten“ Flammen größer, je weiter der Durchmesser der Brennröhre ist: auch dieses ist aus den Curven ersichtlich. Nur diejenige Flamme, der die Luft centriscb zugeführt wird, die also in der Mitte verhältnißmäßig mehr Luft enthält als am Rand, strahlt viel schwächer, als sie ihrem Durchmesser nach sollte.

Diese Thatsachen weisen mit Bestimmtheit darauf hin, daß die Art und Weise, wie ein brennendes Gas mit der äußeren Luft sich mischt, von dem allergrößten Einfluß auf die Strahlung desselben ist. Den Versuch einer näheren Erklärung dieser Erscheinung behalten wir uns für das nächste Kapitel vor.

Zur Controle füge ich noch das Beobachtungsmaterial, welches den Curven zu Grunde liegt, hier ein. Es ist wie gewöhnlich:

$d$  = Durchmesser der Flammenbasis,

$G$  = Consum der Flamme pro Minute an Gas,

$L$  = Luftmenge pro 1 Liter Gas,

$F$  = Strahlung pro 1,020 Liter Gas,

$P$  = Strahlung einer kreisrunden Platinscheibe von 1 cm Durchmesser.

Ia)  $d = 5,6 \text{ mm}$   $G = 0,63 \text{ Liter.}$

$L = 0$	0,497	1,37	1,70	2,75	3,56	5,17
$F = 326$	208	177	161	153	125	93.

Ib)  $d = 5,6 \text{ mm}$   $G = 0,61 \text{ Liter.}$

$L = 1,73$	2,69	3,12	3,70	4,00	4,36	5,27
$F = 153$	144	125	112	110	99	79,5
$P = 115$	124	134	144	146	136	121.

II.  $d = 7,4 \text{ mm}$   $G = 0,9 \text{ Liter.}$

$L = 0$	1,67	4,16	6,3
$F = 310$	174	149	95.

III.  $d = 11,8 \text{ mm}$   $G = 1,6 \text{ Liter.}$

$L = 2,0$	3,62	8,1
$F = 228$	220	111.

IV. Gebläseflamme  $G = 0,8$  Liter.

$L = 0$	1,00	1,78	3,52	6,85
$F = 268$	133	103	56	19,5.

Platinscheibe  $b$ :

$L = 3,55$	3,95	4,68	4,72
$P = 160$	170	160	162.

§ 6. Mischungen des Leuchtgases mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure.

Um den Einfluß der verschiedenen, in der Flamme enthaltenen Gase womöglich einzeln zu charakterisieren, wurden Mischungen des Leuchtgases mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure unter ähnlichen Bedingungen, wie die Mischungen mit Luft verbrannt. Es war nicht praktisch oder möglich immer dieselben Brenner zu verwenden. Ich stelle daher mit den Messungen über jene Gase, immer solche mit Luft zusammen, die unter denselben Bedingungen gemacht wurden, um vergleichbare Zahlen zu erhalten.

1. Mischungen mit Sauerstoff.

In Folge der großen Entzündungsgeschwindigkeit dieser Gemische muß man dieselben aus sehr engen Öffnungen austreten lassen, andernfalls die Flamme zurückschlägt und Explosionen verursacht.

Folgende Zahlen beziehen sich daher auf eine Öffnung von 2 mm:

Luft:		$L$	$F_o$	$G = 0,56$
Flamme hell . . . .		0	255	
„entleuchtet“ . . . .		1,00	82	
abreißend . . . . .		3,35	50	
Sauerstoff:		$O$ pro 1 Liter Gas	$F_o$	$G_2 0,64$
Flamme hell . . . .		0	245	
entleuchtet . . . . .		0,38	185(?)	
blauer Kegel . . . .		0,50	203	
fast durchschlagend		0,53	194	

Das Minimum des Kegels konnte bei beiden Mischungen nicht erreicht werden, bei Luft wegen des Abreißens, bei  $O$  wegen des Durchschlagens der Flamme.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß, wenn man dem Leuchtgas gleichviel Sauerstoff einmal in Form von Luft (also gemischt mit 4 Mal so viel Stickstoff), das andere Mal rein beimischt, daß dann die Strahlung im ersteren Fall bedeutend schwächer ist, als im zweiten, d. h. daß der Stickstoff die Strahlung der Flamme bedeutend schwächt.

In diesem Fall ist das Verhalten der Flammenstrahlung übereinstimmend mit dem der Temperatur. Eine Platinscheibe von  $\frac{1}{2}$  qcm Fläche strahlt in der entleuchteten Luftflamme von 2 mm Durchmesser 74 Scalentheile, dagegen in der mit 0,53 Volumen Sauerstoff entleuchteten Flamme beginnt dieselbe zu schmelzen und strahlt dann etwa 270 Scalentheile.

Ebenso ist es bei der Gebläseflamme. Während durch Luftzufuhr die Strahlung einer Gebläseflamme allmähig von 150 auf 10 herabgedrückt wurde, fiel sie mit Sauerstoff nur bis 90 Scalentheile.

Das Verhalten der leuchtenden Flammen gegen Sauerstoff ist durch zwei entgegengesetzt wirkende Einflüsse desselben bedingt. Einmal oxydirt er den Kohlenstoff bedeutend schneller, vermindert daher seine Menge, andererseits erhöht er die Temperatur der Flamme derartig, daß der ausgeschiedene Kohlenstoff viel intensiver strahlt, was an seinem viel weißeren Licht zu erkennen ist. Es hängt daher wesentlich von der Art der Zuleitung und der Menge des Sauerstoffs ab, ob die Strahlung der Leuchtlampe vermehrt oder vermindert wird.

Ich ließ z. B. in einem Gebläse, dessen äußeres Rohr 15 mm lichte Weite, dessen inneres 2 mm hatte, durch ersteres Gas, durch letzteres mehr und mehr Sauerstoff treten.

Die gewöhnliche Einlochflamme umgab sich beim Hinzutreten des Sauerstoffs mit einem breiten blauen Mantel, wurde kürzer, der helle Kohlenstoff enthaltende Theil wurde bedeutend schmaler, aber viel weißer, schrumpfte bei der Vermehrung des Sauerstoffs mehr und mehr zusammen und war zuletzt nur noch ein hellstrahlender Punkt dicht am Fußpunkt der Flamme. Während dieser Verwandlung war die Strahlung zuerst ein klein wenig gestiegen, dann langsam gefallen und stand zuletzt etwa auf  $\frac{2}{3}$  des Anfangswerths. Führt man dasselbe mit Luft aus, so ist der Gang der Erscheinung ein ähnlicher; die Flamme wird ein wenig glänzender, aber nicht so kurz, es tritt zuerst ein kleines Maximum der Strahlung ein, darauf fällt dieselbe, aber weit mehr als beim Sauerstoff.

Tritt umgekehrt Sauerstoff durch das innere, Leuchtgas durch das äußere Rohr, so erhält man eine Flamme mit sehr hellstrahlendem Mantel, die einen blauen Kern hat. Ich gebe den Gang der Strahlung in diesem Fall:

$O$ pro 1 Liter Gas	$F_0$
0	303
0,23	490
0,28	464
0,51	320
1,1	191
3,0	108

( $G = 1,0$  l).

Schließlich sei noch erwähnt, daß wenn man einem Argandbrenner von innen Sauerstoff zuführt, man sein Strahlungsvermögen  $F$  bis 645 steigern kann, die

größte Zahl, welche ich überhaupt für Leuchtgasstrahlung erhalten habe. Dabei rußt aber die Flamme ein wenig; wird mehr Sauerstoff zugeführt, so wird sie zwar weißer, aber kürzer und ihr Gesamtstrahlungsvermögen sinkt.

## 2. Gemische mit Stickstoff und Kohlensäure.

Nach Knapp, Wibel, Heumann und Blochmann (siehe u. a. Liebig's Ann. 1876 und 1877 und Chem. Ber. 1881) wird eine Leuchtgasflamme nicht nur durch Luft, sondern auch durch Zusatz anderer, auch sauerstofffreier Gase, z. B. Stickstoff und Kohlensäure entleuchtet.

Mischt man einer Bunsenflamme eines dieser beiden letzteren Gase zu, so wird sie in der That allmählich entleuchtet, aber in etwas anderer Weise als durch Luft. Die Flamme wird nicht kürzer, sondern länger, der leuchtende Mantel wird dünner und verschwindet von unten nach oben, der letzte Rest Kohlenstoff erhält sich an der allerobersten Spitze der sichtbaren Flamme.

Dann besteht die ganze Flamme in einem einzigen schwach blauen Mantel und ist schließlich so kühl, daß man bequem hineinfassen kann.

Ich stelle correspondirende Versuche über Luft, Stickstoff und Kohlensäure zusammen. Die Flammen beziehen sich auf ein conisch zulaufendes Rohr von 6 mm Oeffnung.  $P_2$  ist wieder die Strahlung der  $\frac{1}{2}$  qcm großen Platinscheibe, welche bei der Stickstoff- und Kohlensäureflamme im äußeren Mantel glühte:

Luft:			Stickstoff:		
$L$	$F_3$	$P_2$	$N$	$F$	$P_2$
0	301		0	307	
(entleuchtet) 1,68	181	73	(entleuchtet) 2,33	110	27
4,15	147	105	3,52	68	24
$(G = 0,67 \text{ l})$			$(G = 0,42 \text{ l})$		

Kohlensäure:		
$CO_2$	$F$	$P_2$
0	291	
(entleuchtet) 1,33	233	33
1,96	197	19
2,54	170	12
2,95	130	6
$(G = 0,42 \text{ l})$		

Die Zahlen für die Strahlung der Platinscheibe, besonders die kleineren, sind erheblich unsicherer als die  $F$ , weil, sobald sich die Flamme bewegt, die Scheiben nicht mehr in dem blauen Mantel liegen. Doch zeigen sie jedenfalls, daß sowohl Stickstoff als Kohlensäure die Flamme sehr erheblich abkühlen. Auch die Flammenstrahlung nimmt bei beiden ab, aber beim Stickstoff bedeutend stärker als bei der Kohlen-

säure. Ja die Strahlung der Flamme ist sogar stärker bei Mischungen mit Kohlensäure als bei Mischungen mit gleich viel Luft.

Erst wenn sehr viel  $\text{CO}_2$  vorhanden ist, sinkt die Strahlung unter die des Bunsenbrenners. Wir werden auf diese Thatsache später zurückgreifen.

### § 7. Einfluss der Vorwärmung der Gase.

Die bisher berichteten Versuche zeigten keinen entschiedenen Zusammenhang zwischen Temperatur und Wärmestrahlungsvermögen einer Flamme. Wohl hatte eine Abkühlung der Flamme durch Beimengung indifferenter Gase auch eine Schwächung der Strahlung bewirkt. Dasselbe war aber in gewissem Grade der Fall gewesen bei Hinzufügung von Luft oder gar Sauerstoff, welche die Temperatur der Verbrennung bedeutend steigern.

Es muß daher als eine entscheidende Frage gelten, wie die Flammenstrahlung sich verhält gegen Temperaturänderungen der Flamme ohne gleichzeitige Aenderung der Mischung, also insbesondere gegen Vorwärmung.

Als ich zuerst an diese Versuche herantrat, erwartete ich im Hinblick auf die praktischen Erfolge der Vorwärmung eine bedeutende Steigerung der Strahlung, fing also mit geringen Vorwärmungen an. Ich ließ das Gas in Spiralen durch siedendes Wasser, dann durch siedendes Oel gehen; aber nicht der geringste Unterschied der Strahlung war zu bemerken. Zugleich fand sich aber, daß das Gas die aufgenommene Wärme selbst auf sehr kurzen Leitungswegen zwischen Wärmequelle und Brennermündung an die Rohrwandungen zum größten Theil wieder abgab. Dann wurde des weiteren das Gas durch ein 1 Meter langes kupfernes Rohr geleitet, welches in einem sogenannten organischen Verbrennungsofen stark glühend erhalten wurde. An dessen Ende war direkt ein Bunsenbrenner resp. ein Specksteinhohlkopf angeschraubt; die Entfernung zwischen der letzten hellglühenden Stelle des Rohrs und der Mündung betrug immerhin noch circa 20 cm, weil eine dicke Schutzwand eingeschaltet werden mußte, um die Wirkung des Verbrennungsofens auf das Bolometer zu verhindern. Das Gas kam nun, wie mit einem gewöhnlichen Thermometer zu constatiren war, mit mindestens  $250^\circ \text{C}$ . in den Brenner; über  $300^\circ \text{C}$ . hatte es also auf dem kurzen Weg von 20 cm wieder verloren.

Der Quotient  $Q$ : Strahlung dividirt durch Consum änderte sich nun in folgender Weise (die Zahlen sind in anderen Einheiten als die Größe  $F$  gegeben, dieser aber proportional):

Gas	Bunsenflamme					Schmittbrenner
	nichtleuchtend			hell		
kalt . . .	1,00	1,03	1,02	1,59	1,15	1,32
vorgewärmt	0,99	0,91	1,03	1,66	1,27	1,34

Der Consum ist übrigens für jede Beobachtung eigens von neuem bestimmt worden, da er sich bekanntlich beim Erhitzen des Brenners etwas ändert.

Aus diesen und einigen ähnlichen Zahlen konnte ich betreffs der nichtleuchtenden Flamme gar nichts, betreffs der leuchtenden vielleicht eine sehr unbedeutende Steigerung der Strahlung schließen.

Es wurde nun statt des Leuchtgases die Luft zu der nichtleuchtenden Flamme durch das glühende Rohr geleitet, weil deren Masse doch die überwiegende, also die durch ihre Erwärmung hervorgebrachte Temperatursteigerung der Flamme größer ist.

Der Erfolg war:

Luft kalt:	$Q = 1,00$
„ vorgewärmt:	$Q = 1,00$
wieder kalt:	$Q = 1,07$ .

Also wieder kein Erfolg trotz bedeutender Vorwärmung.

Nach vielen Versuchen mit ähnlichem Resultat wurde diese Einrichtung aufgegeben und eine andere getroffen, welche ausgiebigere Vorwärmung gestattete, obgleich sie sehr einfacher Natur war; sie ist in Fig. 9 skizzirt.

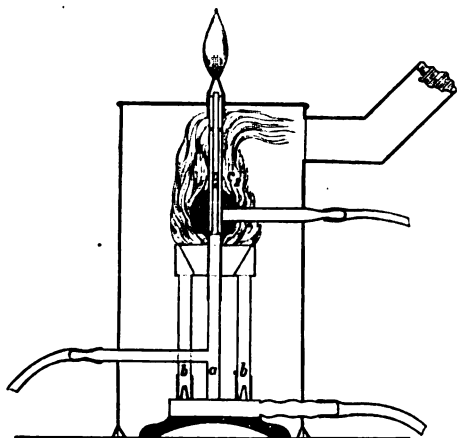


Fig. 9.

Das mittlere Rohr *a* eines sogenannten Vierer-Bunsenbrenners, dessen drei äußere Brenner *b* eine ringförmige Flamme speisten, wurde mit eigener Gaszuleitung versehen. Dann wurde auf dasselbe ein vorhandenes Gebläse aufgesetzt, welches aus

2 concentrischen, 10 cm langen, eisernen Rohren *c*<sub>1</sub> und *c*<sub>2</sub> bestand. Das innere bildete die Fortsetzung jenes mittleren Brennröhrs, das äußere hatte seinerseits wieder eine Gaszuleitung. Dieses ganze Gebläsestück wurde durch die ringförmige Flamme stark ge- glüht, so daß trotz seiner Kürze ein hindurchgehender Gasstrom beim Austritt kleine Zinkstückchen schmolz. Seine Temperatur war daher sicher höher als 420°, wahr- scheinlich ungefähr 500°. Auf das Eisenrohr wurde als Brennerkopf meist ein conisches Aufsatzstück aufgeschoben, damit die Flamme nicht zu breit wurde. Bis auf diesen übrigens rothglühenden Conus war das Ganze in einen kleinen Ofen aus Eisenblech eingeschlossen, aus dem die Verbrennungsgase der Heizflammen seitlich abgeführt wurden. Auf demselben lag als Decke noch eine Schicht Asbestpappe, welche ebenso wie ein den ganzen Ofen verdeckender doppelter Blechschirm die Strahlung des letzteren gegen das Bolometer abhalten sollte. Aber wenn auch alles richtig so eingestellt war, daß man nur eben den obersten Rand der Brennermündung vom Bolometer aus sehen konnte, erhielt man bei glühendem Ofen immer einen Ausschlag von 5 bis 10 Skalen- theilen, der jedesmal neu bestimmt und von der eigentlichen Flammenstrahlung abgezogen wurde. Der Grund, warum ich zwei concentrische Rohre und nicht nur eines zur Vor- wärmung benutzte, war der, daß ich hauptsächlich Gemische aus Leuchtgas mit Luft vorwärmen wollte und annahm, man könnte dieselben nicht durch ein und dasselbe glühende Rohr leiten, ohne daß sie schon innerhalb desselben zum Theil verbrennen würden, und daß man die Gase daher erst dicht unter der Flamme zusammentreten

lassen dürfe. Zu meinem Erstaunen ergab sich, als ich später einmal zufällig den Versuch anstellte, sie gemischt vorzuwärmen, daß ich eine ganz normale Bunsenflamme mit scharf ausgebildetem Kegel erhielt und keinerlei Anzeichen einer stattgefundenen Verbrennung wahrzunehmen war. Nach Mallard und Le Chatelier wäre die Entzündungstemperatur bei etwa  $655^{\circ}$  zu erwarten, was doch sicher weniger ist als die Temperatur des hellrothglühenden Rohrs.

Die vielen mit diesem Ofen angestellten Versuche haben nun ergeben, daß der Einfluß der Vorwärmung der zusammen verbrennenden Gase auf die Strahlung derselben je nach Form und Mischungsart der Flamme ein sehr verschiedener, ja entgegengesetzt wirkender sein kann, im Allgemeinen aber wenigstens bei den untersuchten kleinen Flammen ein viel kleinerer ist, als man erwartet.

Dies ist um so auffallender als die Beobachtungen über die Strahlung der Platinscheibe, in allen vorgewärmten Flammen (auch anderer Gase) eine bedeutende Temperatursteigerung anzeigten. Z. B. schmilzt Platin nicht im gewöhnlichen Leuchtgasluft-Gebläse. Wärmte ich aber Gas und Luft in dem eben beschriebenen Gebläse vor, so schmolzen die Platinscheiben zusammen, der beste Beweis, daß thatsächlich eine bedeutende Temperaturerhöhung der Flamme eingetreten war. Ich gebe nunmehr Beobachtungen über einzelne Flammenformen, zuerst leuchtende.

1. Die Flamme (Einlochbrenner) brennt aus dem 2 mm weiten mittleren Rohr des Gebläses, durch dessen äußeres Luft geblasen werden kann; außer der Vorwärmung des Leuchtgases ist also die Flamme noch von einem Mantel von heißer Luft umgeben. Folgendes die Quotienten Q:

Strahlung dividirt durch Consum war:

	I	II
Gas kalt, kein Luftstrom	$Q = 0,99$	0,99
Gas kalt im kalten Luftstrom	$Q = 0,91$	0,81
Gas gewärmt, kein Luftstrom	$Q = 1,00$	0,98
Gas gewärmt mit heißer Luft	$Q = 0,68$	0,67

Diese Reihen zeigen, daß eine Flamme der angegebenen Dimensionen etwas schwächer strahlt, wenn sie geblasen wird und viel schwächer, wenn sie von heißer Luft geblasen wird. Die Weiße und Temperatur der Flamme geht dabei den umgekehrten Gang. Die Strahlung der nichtgeblasenen Flamme nimmt durch Vorwärmung des Leuchtgases allein nach einem Versuch sehr unbedeutend, nach dem andern gar nicht zu.

Für den Schnittbrenner ergab sich, daß er bei Vorwärmung seines Leuchtgases auch fast ganz unverändert blieb, eher eine kleine Abnahme zeigte:

Schnittbrenner:

kalt	warm
1,32	1,34
1,76	1,72
2,05	1,95
2,04	1,96

Daraus ist freilich noch nicht auf die Strahlung eines Schnittbrenners zu schließen, der in vorgewärmter Luft brennt, wie der bekannte horizontale Regenerativ-schnittbrenner von F. Siemens.

Führte man einem Argandbrenner ohne Cylinder centrisch von unten statt kalter Luft vorgewärmte zu, so stieg zwar der Glanz der Flamme bedeutend, aber die Strahlung sank von 403 auf 395.

Es ist zu bemerken, daß mit der Vorwärmung auch die Höhe der Flammen bedeutend abnahm.

Anders verhalten sich dagegen die dickeren hellleuchtenden Flammen. Hier findet Steigerung der Strahlung statt. Z. B. für eine Flamme von 6 mm Basis (aus dem Conus brennend) war:

	kalt	vorgewärmt
$F =$	295	314
	302	315
	340	394
	307	327

Etwas größer ist der Effect bei breiteren Flammen von 15 mm. Hier steigen die Strahlungen um circa 30 %.

Wenn man bedenkt, daß das Gas in allen diesen Fällen um fast 500° vorgewärmt war, so ist der Effect doch erstaunlich gering zu nennen. Gern hätte ich einen der im Handel vorkommenden Regenerativbrenner untersucht; bei allen Systemen ist aber die Flamme theils durch Glas verdeckt, theils mit heißen festen Körpern in enger Berührung, so daß Urtheile über die reine Flammenstrahlung kaum zu gewinnen sein dürften.

Sehr auffallend ist das Verhalten nichtleuchtender Flammen gegenüber Vorwärmung:

Wir vergleichen die Strahlungen der Flammen wieder mit der von einer Platinscheibe von  $\frac{1}{2}$  qcm, die in ihnen glühte. Da sich das Verhältniß von Luft und Gas oft etwas anders einstellt, wenn die Röhren vorgewärmt sind, weil die Reibungen an den Rohrwänden dann anders vertheilt sind, so ist bei jeder Beobachtung angegeben, wieviel Luft L auf einen Liter Gas kommt. Das Strahlungsvermögen ist wie früher auf 1,020 Liter und 600 mm Entfernung, also mit  $F$  bezeichnet.

Folgende Angaben beziehen sich auf die Gebläseflamme, bei welcher also das Leuchtgas durch das äußere, die Luft durch das innere Rohr zutritt.

kalt			vorgewärmt		
$L$	$F$	$P_2$	$L$	$F$	$P_2$
1,76	89	76	1,60	67	121
2,44	87	—	2,32	53	—
3,29	64	—	2,94	42	—
3,69	34,5	200	3,13	33	270 (Platin beginnt zu schmelzen.)

(Die einzelnen Horizontalreihen stammen von verschiedenen Tagen.)



Die vorgewärmten Flammen strahlen also durchweg schwächer, als die nicht vorgewärmten. Dies kann nicht etwa durch die Veränderung des Mischungsverhältnisses  $L$  erklärt werden, da diese nach Früherem in der entgegengesetzten Weise wirken müßte.

Auch kann es nicht einer partiellen Verbrennung innerhalb des Rohrs zugeschrieben werden, da ja Luft und Leuchtgas erst in der Brennermündung zusammentreten. Wie schon angeführt, konnten aber auch die Gemische als solche in einem gemeinsamen Rohr vorgewärmt werden. Die Flamme brennt dann in ihrer normalen Gestalt, d. h. mit gut ausgebildetem Kegel. Nur ist dieser Kegel bedeutend niedriger bei vorgewärmten Flammen, was die von Mallard und Le Chatelier gefundene Tatsache bestätigt, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung mit der Temperatur der Gase steigt. Bedenkt man, daß die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases wegen seiner Volumausdehnung durch Vorwärmung, wie seine absolute Temperatur wachsen muß, so ergibt sich aus der Erniedrigung des Kegels sogar, daß die Entzündungsgeschwindigkeit schneller wächst als die absolute Temperatur. Dieses nur beiläufig.

Folgende Beobachtungen greife ich über eine solche Flamme von 6 mm (conischer Brenner) heraus:

kalt			vorgewärmt			
$L$	$F$	$P_2$	$L$	$F$	$P_2$	
0	301	—	0	372	—	Flamme hell
1,68	181	74	1,88	135	—	entleuchtet
4,15	147	105	3,95	111	216	Minimum.

Die Strahlung der Flamme nimmt also durch die Vorwärmung wieder ab, die Strahlung des Platins zu.

Betreffs der Entleuchtung ist übrigens zu bemerken (was Wibel zuerst constatirt und Heumann näher untersucht hat), daß eine Flamme, die gerade entleuchtet worden ist, wieder etwas Kohlenstoff ausscheidet, sobald sie vorgewärmt wird. Obige und zahlreiche andere Beobachtungen zeigen, daß trotzdem ihre Gesamtstrahlung abnimmt.

Auch die Gemische mit Kohlensäure und Stickstoff habe ich auf Vorwärmung untersucht. Bei beiden zeigte sich eine sehr kleine Zunahme der Strahlung:

Für Stickstoff z. B. erhielt ich:

kalt			warm		
Volum.	$N$	$F$	Volum.	$N$	$F$
2,33		110	2,37		116
3,52		68	3,25		90

Für Kohlensäure (verschiedene Gemische)

kalt	226	172	213	170	210	216	Summe
warm	214	166	215	188	228	242	1253

Die Zunahme der Strahlung ist bei diesen Gemischen also so gering, daß sie fast innerhalb der Größe der Beobachtungsfehler liegt und durch die kleinen Aenderungen der Mischung  $L$  erklärt werden kann. Die Strahlung der Platinscheibe stieg aber in jedem Fall deutlich, z. B. von 40 auf 76, von 19 auf 26. Die mitgetheilten Daten sowie einige der im folgenden Paragraphen aufgeführten Versuche mit anderen Gasen bestätigen durchweg folgende Thatsachen:

Wenn in verbrennenden Gasen feste Körper glühen, sei es Kohlenstoff oder eine andere Substanz, so nimmt ihre Strahlung durch Vorwärmung zu; dies beweist also eine Temperaturerhöhung der Flamme.

Die von der reinen, nichtleuchtenden Verbrennung der Gase herrührende Strahlung nimmt dagegen mit der Vorwärmung der letzteren ab.

Gleichzeitig nimmt in jedem Fall die Größe der sichtbaren Flamme ab. Es ist also scheinbar sehr einfach, diese Größenabnahme der Flamme als Erklärung für das eigenthümliche Verhalten der Strahlung auszugeben. Nur hieße das, eine räthselhafte Thatsache durch eine andere ersetzen, die vermuthlich auf ganz derselben, noch unbekannten Ursache beruht. Denn „Abnahme der sichtbaren Flamme“ bei gleichem Consum an Gas heißt doch nichts anderes, als daß dieselbe ausströmende Gasmasse weniger oder vielmehr kürzere Zeit lang Lichtstrahlen aussendet als vorher. Abnahme der Wärmestrahlung und Abnahme der sichtbaren Größe einer Flamme sind also vollkommen analoge, aber nicht etwa auseinander abzuleitende Thatsachen. Wir werden im folgenden Kapitel versuchen, Verständniß dafür zu erlangen.

### § 8. Strahlung verschiedener Flammen.

In den bisher beschriebenen Versuchen wurde ausnahmslos Leuchtgas verwendet, welches ja als Gemisch von wechselnder Zusammensetzung in mancher Hinsicht ein sehr ungünstiges Material ist. Es war sehr wichtig die Strahlung verschiedener reiner Gase zu vergleichen, theils um den Einfluß der verschiedenen Bestandtheile des Leuchtgases beurtheilen zu können, theils mannigfachen theoretischen Interesses halber.

Freilich erfordert die Darstellung der meisten Gase in den nothwendigen großen Quantitäten mehr Zeit, als die damit auszuführenden Beobachtungen. In Folge dessen konnten die Versuche bis jetzt nicht mehr so weit ausgedehnt werden, wie es wünschenswerth wäre, bedürfen auch noch stellenweise der Controle. Doch dürften folgende Versuchsdaten im Ganzen richtig sein. Betreffs der Discussion derselben verweisen wir auf das nächste Kapitel.

#### Wasserstoff.

Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure dargestellt, nicht gereinigt. Der Consum bei gleicher Flammenhöhe ist bedeutend größer als bei Leuchtgas, daher bisher nur wenige Messungen mit dem vorhandenen Quantum ausgeführt werden konnten.

Wie früher bedeutet  $d$  den Durchmesser der Brennermündung,  $G$  den Consum an Brenngas,  $L$  das einem Liter Brenngas beigemischte Luftvolumen,  $F$  das Strahlungs-

vermögen (pro 1,029 Liter-Minute und  $a = 600$  mm Entfernung vom Bolometer berechnet), endlich  $P_2$  die Strahlung einer  $\frac{1}{2}$  qcm großen Platinscheibe.

$$\begin{array}{ll} d = 6 \text{ mm} & G = 1,2 \text{ l} \\ L = 0 & F = 74 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} d = 2 \text{ mm} & G = 1,20 \\ L = 0 & F = 51 & P_2 = 104 \\ L = 0,40 & F = 33,7 & P_2 = 147 \end{array}$$

(weitere Luftbeimengung ist wegen Zurückschlagens unmöglich);  
vorgewärmt:

$$L = 0 \quad F = 36,6.$$

Das Strahlungsvermögen der Wasserstoffflamme verhält sich also zu einer ähnlichen von Leuchtgas ungefähr wie 74:180 trotz höherer Temperatur.

#### Kohlenoxyd.

Kohlenoxyd, dargestellt aus gelbem Blutlaugensalz und Schwefelsäure, mit Kalilauge gereinigt. Entzündungsgeschwindigkeit bedeutend geringer als bei Wasserstoff, daher ist es möglich, mehr Luft beizumengen:

$$\begin{array}{lll} d = 6 \text{ mm} & G = 0,63 \\ L = 0 & F = 177 & P_2 = 52 \\ L = 1,4 & F = 160 & P_2 = 71 \text{ (Minimum des Kegels),} \\ \text{bei Luftüberschuß:} & F = 142, \\ \text{vorgewärmt:} & L = 0 & F = 92 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} d = 2 \text{ mm} & G = 0,69 \\ L = 0 & F = 117 & P_2 = 117. \end{array}$$

Das Strahlungsvermögen des Kohlenoxyds ist also sehr nahe gleich dem des entleuchteten Leuchtgases.

#### Methan.

Sumpfgas oder Methan, dargestellt durch trockene Destillation eines Gemisches von essigsaurem Natron und Natronkalk.

Enthält wahrscheinlich ein wenig Aethylen und Wasserstoff. Consum bei gleicher Flammengröße viel geringer als bei Leuchtgas. Entzündungsgeschwindigkeit sehr gering:

$$\begin{array}{lll} d = 6 \text{ mm} & G = 0,31 \text{ l} \\ \text{Flamme:} & L & F & P_2 \\ \text{leuchtend} & 0 & 391 & \\ \text{entleuchtet} & 1,55 & 327 & 54 \\ \text{abreißend} & 4,95 & 292 & 75 \end{array}$$

	$d = 11,8$	$G = 0,66$	
leuchtend		0	408
entleuchtet		2,93	327
		6,1	344
		6,9	347
Minimum des Kegels		7,7	349
		9,0	305

$$d = 2 \text{ mm} \quad G = 0,31$$

$$F = 358$$

Schnittbrenner  $G = 0,65$

$$F = 483.$$

Aus diesen Beobachtungen erkennt man, daß sogar die nichtleuchtende Methanflamme ebenso stark strahlt wie die leuchtende Leuchtgasflamme.

Bemerkenswerth ist ferner, daß die Flamme von 11,8 mm Basisdurchmesser ein wirkliches Maximum der Strahlung bei derjenigen Mischung besitzt, welche das Minimum des Kegels liefert. Hierzu zeigten, wie früher bemerkt, die Leuchtgasflammen nur eine Tendenz.

#### Aethylen.

Öelbildendes Gas oder Aethylen ( $C_2H_4$ ), erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Alcohol und Schwefelsäure. Consum und Entzündungsgeschwindigkeit noch geringer als beim Methan.

	$d = 6 \text{ mm}$	$G = 0,25 \text{ l}$		
	Flamme:	$L$	$F$	$P_2$
	hell (etwas rußend)	0	1200	
	entleuchtet	5,05	510	
	Minimum	9,2	423	105
	abreißend	10,2	400	
vorgewärmt:	hell	0	1300	
	fast entleuchtet	4,95	360	
	Minimum	8,3	176	273 (Platin schmilzt fast).

Schnittbrenner  $G = 0,3$   $F = 1720.$

Das Strahlungsvermögen des Aethylens ist also größer als das aller vorigen Gase, sowohl für die leuchtende als die entleuchtete Flamme. Mit der Vorwärmung nimmt dasselbe bedeutend ab, während die Platinscheibe bedeutendes Steigen der Temperatur anzeigt.

#### Petroleum.

Petroleum, sogenanntes Astralöl.

Dasselbe brennt aus gewöhnlichem Rundbrenner; die Strahlung wird hier auf 1 Gramm Consum pro Minute reducirt.

Ohne Cylinder mit künstlichem Luftzug

$$F^1 = 1420,$$

stark rußend

$$F^1 = 2030,$$

mit Cylinder (nachdem dieser warm geworden, also selbst strahlt)

$$F^1 = 1610.$$

Da die Flamme mit Docht brannte, konnte sie nicht entleuchtet werden. Die  $F^1$  sind natürlich nicht direct vergleichbar den  $F$ , da die Gewichtseinheit zu Grunde liegt.

Reducirt man aber die anderen früheren Flammenstrahlungen ebenfalls auf Gewicht, so ergibt sich doch, daß das Strahlungsvermögen der Petroleumflamme das größte von den untersuchten Gasen ist.

### Kapitel III. Erklärungsversuche und Folgerungen.

#### § 1. Betrachtungen über den Vorgang der Flammenstrahlung.

Nach den Anschauungen der sogen. kinetischen Theorie der Gase ist jedes Molekel eines Gases oder Gasgemisches in zwei Arten von Bewegung begriffen: einer translatorischen oder fortschreitenden, welche das Molekel als Ganzes ausführt, und einer rotatorischen oder oscillatorischen, jedenfalls „intramolecularen“ Bewegung, welche die Atome im Molekel erleiden.

Die lebendige Kraft der ersteren Bewegung bestimmt wesentlich das, was wir absolute Temperatur des Gases nennen. Denn das Maß der Temperatur ist bekanntlich der Druck, welchen das Gas gegen feste Wände ausübt. Dieser aber ist offenbar nichts anderes als die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der in der Zeiteinheit gegen die Wand fliegenden Molekeln, also unabhängig von deren inneren Bewegungen.

Es hat sich weiter gezeigt, daß bei allen solchen Gasen, deren spezifische Wärme (bei constantem Volumen) von der Temperatur unabhängig ist, auch das Verhältniß der lebendigen Kraft der inneren Molecularbewegung zu der der äußeren Bewegung ein constantes ist (nämlich 4:6). Steigt aber die spezifische Wärme mit der Temperatur, wie es bei einigen dichteren Gasen in der That der Fall ist, so beweist dies, daß auch die lebendige Kraft der intramolecularen Bewegung schneller wächst als die der fortschreitenden, also auch als die absolute Temperatur. Wie dem aber auch sei, so entspricht jeder gegebenen Temperatur eines Gases ein bestimmtes Gleichgewichtsverhältniß der Energie beider Bewegungen. Dieses strebt sich von selbst wieder herzustellen, wenn es auf irgend eine Weise gestört ist. Andernfalls könnten wir z. B. nicht begreifen, wie die chemische Energie einer Gasverbrennung, welche doch ursprünglich ein rein innerer Molecularvorgang ist, übergehen kann in fühlbare Wärme d. h. Temperaturerhöhung des Gases. Ueber die Mechanik der Umsetzung von innerer Bewegung in äußere und umgekehrt wissen wir freilich nur Weniges und Hypothesisches. Es dürfte indessen kaum eine Hypothese zu nennen sein, wenn wir be-

haupten, daß diese Umsetzung vermöge und während der Zusammenstöße erfolgt, welche die Molekeln in Folge ihrer fortschreitenden Bewegung erleiden. Ist diese Annahme richtig, so muß die Herstellung des Gleichgewichts zwischen beiden Bewegungen um so schneller erfolgen, je häufiger die Zahl der Zusammenstöße in der Sekunde für jedes einzelne Molekel ist. Die Häufigkeit dieser Zusammenstöße wächst aber offenbar: erstens mit der Anzahl der stoßenden Molekeln d. h. der Dichte des Gases, zweitens mit der Geschwindigkeit des einzelnen Molekels d. h. mit der Temperatur des Gases.

Aus dieser Ueberlegung ergaben sich Folgerungen für die Verwandlung der chemischen Verbrennungsenergie in Wärme und Temperaturerhöhung der Gase. Die anfänglich jedenfalls allein in Steigerung der inneren Molecularbewegung freigeordnete chemische Energie geht nach der Verbrennung zum Theil über in lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung, zum Theil bleibt sie als normale innere Bewegung bestehen, wie es eben der neuen nach der Verbrennung sich einstellenden Temperatur entspricht. Wir wollen diesen Vorgang kurz als das „Abklingen der Verbrennung“ bezeichnen. Derselbe wird also um so schneller vollendet werden, je mehr Zusammenstöße die neu gebildeten Molekeln in den ersten Zeitmomenten nach der Verbrennung, sei es untereinander, sei es mit nicht brennenden Gasmolekeln erleiden, also wiederum:

1) je dichter das Gasgemische ist, 2) je höher die Temperatur ist, bei welcher die Verbrennung beginnt, also je größer die Vorwärmung der Gase ist!

Von welcher Bewegungsform eines Gases hängt nun seine Strahlung ab? von der fortschreitenden oder der intramolecularen? Strahlung ist eine periodische Schwingungsbewegung, in der meistens sehr viele Perioden vertreten sind. Es wäre also denkbar, daß die Zusammenstöße der Molekeln bei ihrer fortschreitenden Bewegung, welche ja gewissermaßen periodisch vertheilt sind, die strahlungserregende Ursache sind.

Ueber die Häufigkeit, also mittlere Periode dieser Zusammenstöße, lassen sich aber aus der Gastheorie bestimmte Daten folgern. Vergleicht man diese Periode mit der Schwingungsdauer der Strahlungswellen, so ergibt sich, daß letztere bedeutend, ja von ganz anderer Ordnung, kürzer ist als jene.

H. W. Julius hat Daten über Kohlensäure zusammengestellt. Es ergab sich, daß 1193 Hauptschwingungsperioden der von ihm in Wellenlängen bestimmten Kohlensäurestrahlung im Mittel zwischen 2 Zusammenstöße der Kohlensäuremolekeln fallen. Des weiteren zeigt das Wärmespectrum der Gase, daß die Strahlung charakteristisch ist für die chemische Natur des strahlenden Molekels, daß also gewisse Perioden bevorzugte sind. Beides wäre nicht zu verstehen, wenn die Strahlung von der Zahl der Zusammenstöße der fortschreitenden Molekeln abhinge. Wir halten uns also für berechtigt zu behaupten, daß die Strahlung der Gase in Art und Größe d. h. in Wellenlänge und Intensität wesentlich bedingt ist durch die Energie der inneren, nicht der fortschreitenden Molecularbewegung.

Indem wir nun zurückgreifen auf das im ersten Kapitel Gesagte, können wir aussagen, daß die Strahlung eines Gases regulär ist, wenn das Verhältniß der inneren

Atombewegung zu der fortschreitenden Molecularbewegung das für die betreffende Temperatur normale ist, dagegen irregulär, wenn in Folge irgend einer Ursache, z. B. Verbrennung, die innere Bewegung in unregelmäßiger Weise überwiegt.

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich dann für die durch Gasverbrennung erzeugte Strahlung leicht Folgendes:

Die Strahlung eines verbrannten Molekels ist im ersten Moment nach der Verbrennung in Folge der chemischen Erschütterung wahrscheinlich bedeutend größer, als nachdem die Verbrennung abgeklungen und die Gleichgewichtstemperatur erreicht ist. Während des Abklingens geht die Strahlung aus irregulärer „chemischer“ Strahlung allmählich in die reguläre Temperaturstrahlung der betreffenden Verbrennungsgase über. Die Schnelligkeit dieses Uebergangs hängt von denselben Bedingungen ab, wie die des Abklingens der Verbrennung, also von der Zahl der Zusammenstöße. Sie wächst mit der Dichte und Temperatur des Gases. Daraus folgt aber weiter, daß der Betrag der gesamten Strahlungsenergie, welcher vom Moment der Verbrennung ab gerechnet innerhalb einer gegebenen Zeit von einer verbrannten Gasmasse ausgesandt wird, ebenfalls abhängt von der Art des Abklingens der Verbrennung. Denn je schneller dasselbe erfolgt, desto schneller sinkt die größere chemische Strahlung auf die geringere reguläre ab, desto kleiner wird also das Integral über die in einer vorgeschriebenen Zeit ausgegebene Strahlung.

Wenn wir das Bolometer auf eine Flamme richten, so beobachten wir die Strahlung, welche die Gasmolekeln innerhalb einer durch äußere Verhältnisse gegebenen Zeit aussenden, nämlich von dem Moment ihrer Entzündung ab, bis zu ihrem Eintritt in kalte atmosphärische Luftschichten, welche ihre weitere Strahlung verhindern. Diese Zeit ist bestimmt durch die Geschwindigkeit und Form des Gasstroms, also durch den Querschnitt und Consum der Flamme. Wenn wir diese Bedingungen unverändert lassen, aber das Abklingen der chemischen Strahlung beschleunigen könnten, so würden wir nach dem Vorigen erwarten dürfen, den Betrag der Flammenstrahlung herabgesetzt zu finden. Das aber geschieht, wenn wir die Gase vorwärmen. In der That zeigt schon der bloße Anblick einer vorgewärmten nichtleuchtenden Flamme, ihre bedeutend kürzere Gestalt gegenüber der gleichen nicht vorgewärmten, wie viel schneller die blaue chemische Strahlung abklingt, wie es unsere Voraussetzung verlangt. Und ferner war auch die Wirkung der vorgewärmten (natürlich nichtleuchtenden) Flammen auf das Bolometer durchweg geringer, als die der nicht vorgewärmten von gleichem Consum, trotzdem die Temperatur der ersteren bedeutend höher ist, trotzdem also die reguläre Strahlung der verbrannten Gase höher sein muß. Diese That-sache beweist, wie uns scheint, evident, wie sehr der Betrag der chemischen Strahlung in den Flammen über den der regulären Temperaturstrahlung überwiegt. Denn wir sehen dafür keine andere mögliche Erklärung als das schnellere Abklingen der chemischen Erregung.

Wir müssen nun ferner uns eine Anschauung zu bilden suchen von der Wirkung der Beimischungen zu den verbrennenden Gasen. Um klar zu sehen, denken wir uns zuerst ein Volumen Leuchtgas genau mit seiner äquivalenten Menge Sauerstoff gemischt und plötzlich verbrannt in einer Umgebung, die ohne Einfluß auf die Vorgänge sei.

Dann wird eine bestimmte Menge Kohlensäure- und Wasseratome entstehen, welche zuerst stark chemisch strahlen, allmählig aber „abklingen“.

Es werde die ganze Energie gemessen, die während der ersten Sekunden nach der Verbrennung als Strahlung ausgegeben wird, und zwar werde die Zeitdauer so gewählt, daß am Ende derselben die Strahlung gerade regulär geworden, also das Abklingen beendet sei. Zum zweiten werde das Experiment gemacht mit Luft statt mit Sauerstoff, doch werde die Dichte des Gemisches nicht verändert, sondern man vergrößere das Volumen so viel, als es der hinzutretende Stickstoff erfordert. Die Zahl der Zusammenstöße wird dann nicht verändert und das „Abklingen“ der Verbrennung nicht beschleunigt. Doch sinkt in diesem Fall die chemische Strahlung bis zu einem tieferen Werth der regulären Strahlung herab, weil auch an die Stickstoffmolekeln Energie übertragen werden muß. Die gesammte, in  $t$  Sekunden ausgegebene Strahlung ist daher geringer, als im ersten Fall.

Noch geringer wird sie offenbar, wenn wir zum dritten Luft im Ueberschuß oder noch reinen Stickstoff hinzumengen. Nehmen wir dagegen Kohlensäure statt Stickstoff, so wird die übrig bleibende reguläre Strahlung größer, weil  $\text{CO}_2$  ein guter Strahler ist. Der Betrag, der in  $t$  Sekunden ausgesendeten Strahlung bleibt ebenfalls größer.

Alle diese Folgerungen sind durch das Experiment mit Flammen bestätigt worden. Nicht nur strahlen reine Sauerstoffflammen stärker als Luftflammen, sondern auch Kohlensäuregemische stärker, als Stickstoffgemische.

Am schwersten zu übersehen ist aber die Frage: Sendet eine verbrennende Gasmasse mehr strahlende Energie aus, wenn alle Molekeln auf einmal verbrennen, oder wenn erst während der Verbrennung allmählich die nöthige Luftmenge zugeführt wird? Uebertragen auf die Flamme heißt dies: Strahlt eine Flamme mit gleichem Consum stärker, wenn dem Leuchtgas von vornherein Luft beigemischt ist, oder wenn dieselbe erst aus der Atmosphäre herandiffundiren muß? Die Experimente geben hierauf auch keine bestimmte Antwort, da Flammen mit verschiedenem Radius sich gegenüber Luftbeimengung verschieden verhalten. Bei dünnen Flammen nahm die Strahlung stetig ab, bei dickeren zeigte sich die Tendenz zu einem Maximum, wenn der obere Kegel ein Minimum hatte, und bei der Methanflamme war dieses Maximum deutlich ausgesprochen. Es scheint nun, als ob hierbei zwei sich entgegenwirkende Ursachen in Betracht kommen. Das Abklingen der chemischen Strahlung scheint nämlich für jedes einzelne Molekel im Mittel schneller zu geschehen, wenn die Verbrennung plötzlich vor sich geht, also alle auf einmal verbrennen. Denn mischt man dem Gas mehr und mehr Luft zu, so reducirt sich die „blaue“ Lichtentwicklung der Flamme allmählich ganz auf die Fläche des Kegels, so daß zuletzt von der ganzen Flamme nur noch diese Fläche zu sehen ist. Die gesammte „chemische“ Strahlung klingt also sehr schnell innerhalb dieser Flächen ab. Andererseits ist aber die Temperatur der Flamme, also auch die reguläre Strahlung der Verbrennungsproducte, am höchsten, wenn der Kegel am kleinsten ist. Dieselben bleiben dann auch jedenfalls länger heiß und vor dem Einfluß der äußeren kalten Luft geschützt, als wenn sie sich zum großen Theil erst im äußeren Mantel der Flamme bilden und sofort durch



atmosphärische Luft gekühlt werden. Welche dieser beiden entgegengesetzten Wirkungen auf das Bolometer größeren Einfluß hat, ist a priori nicht zu entscheiden und wird zum Theil davon abhängen, wie schnell kalte Luft in den Strom der Verbrennungsproducte hineindiffundirt. Das wird um so langsamer geschehen, je größer der Radius der Flamme ist; und so hat sich ja auch durchweg bestätigt, daß dickere Flammen stärkeres Strahlungsvermögen besitzen als dünne. Dieser Unterschied ist, wie Fig. 8 zeigt, am größten bei Flammen mit 4 Volumen Luft, welche ganz im Kegel verbrennen, und wird immer kleiner, je weniger Luft dem Gase beigemengt ist, also je oberflächlicher die Verbrennung geschieht. Es ist auch kein Grund einzusehen, warum mantelförmige Flammen mit großem Radius anders strahlen sollten als solche mit kleinem.

Die Bedingungen, von welchen das Strahlungsvermögen einer Flamme abhängt, sind also zahlreich, oft gegen einander wirkend und schwer zu übersehen. Nicht allein Art und Intensität des chemischen Processes, nicht allein die durch ihn erzeugte Temperatur bestimmen die Strahlung einer verbrennenden Gasmasse, sondern auch die Art und Zeit, in welcher sich dieselbe abwickelt, „abklingt“, ferner die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Mischung der Verbrennungsproducte mit äußerer Luft vollzieht, endlich die Natur der beigemengten Gase. Wir glauben nicht eine Erklärung aller Erscheinungen gegeben zu haben, sondern wollten nur einige Gesichtspunkte hervorheben, um dieselben einer zusammenfassenden Anschauung näher zu bringen.

Es bleibt uns noch einiges hinzuzufügen über die Strahlung der „Leucht“-flammen. Bei denselben tritt — und zwar meist in überwiegender Stärke — die reguläre Strahlung des ausgeschiedenen festen Kohlenstoffs als neues Element zu der chemischen und regulären Strahlung des Flammenmantels hinzu. Die Energie derselben ist offenbar proportional erstens der Anzahl aller ausgeschiedenen Partikelchen, zweitens der Intensität der Strahlung der einzelnen. Diese Energie stammt aber nicht her von den strahlenden Theilchen selbst, sondern wird ihnen theils durch Leitung, theils durch Strahlung erst geliefert von den eigentlich verbrannten, „chemisch“ strahlenden Molekeln des Mantels. Insofern ist die Kohlenstrahlung drittens auch gewissermaßen proportional der nicht leuchtenden Verbrennung, oder der Intensität der Verbrennung überhaupt. Da aber Beschleunigung der letzteren meist Verminderung der Kohlenabscheidung herbeiführt, so müssen gewisse Bedingungen der Verbrennung am günstigsten sein. Bei gegebener Oxydationsgeschwindigkeit muß es z. B. eine gewisse Flammendicke, und bei gegebener Flammendicke eine gewisse Verbrennungsgeschwindigkeit geben, welche die Gesamtstrahlung zu einem Maximum macht. Diese Maxima werden aus zwei Gründen nicht ganz identisch sein mit denen der Lichtentwicklung. Erstens verschwindet wohl für die Lichtstärke, nicht aber für die Wärmestrahlung die Wirkung des Flammenmantels. Zweitens steigt die Lichtstärke bedeutend schneller mit der Temperatur des strahlenden Körpers als die Gesamtstrahlung. In Folge dessen wird es behufs Lichtentwicklung günstiger sein, die Verbrennung so anzuordnen, daß sehr hohe Temperaturen des Kohlenstoffs erzeugt werden, — selbst wenn dadurch die Menge desselben etwas abnehmen sollte, — während andererseits für die Wärmewirkung es mehr auf die Zahl der strahlenden Partikel ankommt, ohne daß aber darum die Verbrennung zu schlecht werden darf. Im Allgemeinen liegt also das Wärmemaximum näher auf Seite des Rußens der Flamme als das Lichtmaximum.

## § 2. Vergleich der Strahlung verschiedener Flammen.

Will man verschiedene verbrennende Gase auf Strahlungsfähigkeit vergleichen, so kann das nach dem vorigen in rationeller Weise nur geschehen, wenn man sie aus gleichen Brennern ausströmen läßt. Hierzu eignete sich z. B. unser conisches Rohr von 6 mm Durchmesser, weil bei dieser Oeffnung alle Flammen „entleuchtet“ werden konnten, ohne abzureißen oder durchzuschlagen. Wir stellen daher aus den früher gegebenen Versuchsdaten die Strahlungen für diese Flammendicke noch einmal zusammen. „*F* hell“ bedeutet das Strahlungsvermögen der ohne Luftzusatz brennenden Flamme; „*F* entleuchtet“ das einer so gemischten, daß gerade Entleuchtung eingetreten ist. Die Zahlen der Colonne „*F* berechnet“ aber sind durch folgende Ueberlegung gefunden:

Nach den im ersten Kapitel beschriebenen Versuchen von Julius ist die Qualität der Strahlung von Flammen nur abhängig von der Natur der verbrannten, nicht aber von der verbrennenden Gase. Es ist also naheliegend, zu untersuchen, ob auch die Quantität der Strahlung abhängig sei von der Menge der Verbrennungsproducte. Ich berechne daher in der 2. und 3. Colonne, wie viel Liter  $H_2O$  und  $CO_2$  aus jedem Liter Brenngas theoretisch entstehen. Nehme ich nun an, daß für jeden Liter entstehenden Wassers so viel Strahlung ausgesandt wird, als das Strahlungsvermögen einer Wasserstoffflamme beträgt — denn diese liefert ja gerade 1 Liter  $H_2O$  — und daß entsprechend die Strahlung von 1 Liter entstehender Kohlensäure dargestellt werde durch das Strahlungsvermögen der Kohlenoxydflamme, so kann ich die Strahlungen der entleuchteten Flamme von Grubengas, ölbildendem Gase und Leuchtgas berechnen:

Gase	Liter		F		
	$H_2O$	$CO_2$	hell	„entleuchtet“	berechn.
Wasserstoff	1	0	—	74	—
Kohlenoxyd	0	1	—	177	—
Grubengas	2	1	391	327	325
Oelbild. Gas	2	2	1140	510	502
Leuchtgas	1,2	0,5	301	181	179

Die Uebereinstimmung der berechneten Zahlen mit der Strahlung der gerade entleuchteten Flamme hat mich um so mehr überrascht, als die letztere ja einigermaßen mitbedingt ist durch das dem Gase beigemengte Luftvolumen, und dieses bei den drei entleuchteten Flammen ein sehr verschiedenes ist. Es soll daher auch noch nicht behauptet werden, daß dieser Zusammenhang ein bewiesener und nicht zufälliger sei, zumal die Zahl der Beispiele noch viel zu gering ist. Immerhin schien dieses Zusammen treffen erwähnenswerth und ist weiter zu verfolgen.\*)

\*) Der Verfasser hat noch nach Einsendung dieser Arbeit Versuche über Strahlung von Pentanflammen angestellt. Diese stimmten nicht so gut mit der Regel, aber er glaubte an der Reinheit des verwendeten Pentan zweifeln zu müssen.

### § 3. Die absolute Strahlung der Flammen und ihre Verbrennungswärme.

Wir wollen jetzt Anwendung machen von der Kenntniß der absoluten Empfindlichkeit des Bolometers und den Betrag der Gesamtstrahlung der Flammen in Energiemaß und ihr Verhältniß zur totalen Verbrennungsenergie berechnen. Als absolute Empfindlichkeit des Bolometers war im ersten Theil (S. 25) der Werth

$$\mathcal{E} = 5,33 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Grammcalorien}}{\text{Quadratcm. Secunde}}$$

festgesetzt worden. Dieses ist die Energie, welche einen Quadratcentimeter in der Ebene der Bolometerdrähte trifft, wenn dasselbe 1 Skalentheil ausschlägt. Um die ganze von einer strahlenden Quelle in 1 Secunde ausgesandte Energie zu erhalten, braucht man also  $\mathcal{E}$  nur zu multipliciren mit dem Ausschlag und der Fläche der Kugel, welche um die Quelle als Mittelpunkt geschlagen die Ebene der Drähte tangirt.

Dieses ist allerdings nur dann streng richtig, wenn die Quelle nach allen Richtungen gleich stark strahlt, also z. B. selbst kugelförmig ist. Aber auch bei unseren beliebig geformten Flammen dürfen wir diese Annahme machen, da dieselben genügend klein sind, um von der Selbstabsorption absehen und die Strahlung (nach Kap. I, § 3) nur als abhängig von der Masse, nicht der Form betrachten zu lassen. Ueber die Größe des hierdurch begangenen Fehlers giebt Folgendes eine Anschauung: Wir haben früher ausgeführt, daß ein leuchtender Schnittbrenner etwa 7 %, ein nicht leuchtender höchstens 3 % weniger nach der Schmalseite als nach der Breitseite strahlt. Würden wir also die Breitausstrahlung als mittlere Ausstrahlung einführen, so würden wir dadurch einen Fehler begehen, der sicher kleiner ist als die Hälfte von 7 resp. 3 %. Und dabei sind Schnittbrenner in dieser Beziehung eine viel ungünstigere Flammenform als unsere ellipsoidisch geformten Flammen. Bei ihnen dürfen wir das Verhältniß der senkrechten zur mittleren Ausstrahlung unbedenklich = 1 setzen.

Um aber Verwechslungen vorzubeugen, sei noch Folgendes bemerkt: Bei technischen Lichtmessungen, wo es auf den wirklichen Nutzeffect eines Brenners ankommt, werden bekanntlich sehr große Unterschiede in verschiedenen Richtungen gemessen. Dieselben rühren jedoch gänzlich von der Construction der festen Lampentheile her, also von Reflectoren, verdeckenden Brennertheilen etc., nicht von der Form der Flamme selbst. Die Flamme an sich sendet bei allen Brennern nach allen Seiten so gut wie gleich viel Licht oder Wärme; wie dasselbe dann weiter vertheilt und reflectirt oder absorbirt wird, ist für die hier in Betracht kommende Frage selbstredend ganz gleichgültig.

Um also das früher mit „ $F^w$ “ bezeichnete Strahlungsvermögen umzurechnen in absolutes Strahlungsvermögen, multipliciren wir es einfach mit:

$$\mathcal{E} \cdot 4\pi (60 \text{ centim})^2 \cdot 60 \text{ Secunden},$$

das ist = 1,45 Grammcalorien.

D. h. jeder Skalentheil, den das Bolometer in der Entfernung von 60 cm unter dem Einfluß einer Flamme ausschlägt, bedeutet, daß die letztere 1,45 Calorien in der Minute nach allen Richtungen ausstrahlt.

In der folgenden Tabelle, Colonne 2 und 3, sind die absoluten Strahlungsvermögen  $S$  der verschiedenen Flammen aus der vorigen Tabelle berechnet. Es ist aber noch die weitere Aenderung angebracht, daß die Strahlungen auf den Consum von genau 1 Liter, nicht wie bisher auf 1,029 Liter bezogen ist; ferner ist die Volumenausdehnung der Gase beim Verlassen des Gasometers (= 0,5 %) und die mittlere Zimmertemperatur berücksichtigt, um das Gasquantum auf 0° und 760 mm Druck zu reduciren. Alles dieses geschieht, indem man  $F$  nicht mit 1,45, sondern mit 1,50 multiplicirt.

„ $S^a$ “ ist also die absolute Gesamtstrahlung einer Flamme von 6 mm Basisdurchmesser und 1 Liter Consum pro Minute (gemessen bei 0° und 760 mm Druck).

Dafür kann man aber auch sagen:

„ $S^a$ “ ist die Strahlung, welche ein Liter Gas entwickelt, wenn er in Form einer 6 mm dicken Flamme verbrannt wird.

Durch letztere Auffassung tritt die Vergleichbarkeit der Strahlungsenergie mit der Verbrennungswärme deutlicher hervor: Colonne 4 und 5 der Tabelle enthalten die Verbrennungswärmen pro Gramm und pro Liter berechnet; Colonne 6 und 7 die Procente der gesammten Verbrennungsenergie, welche das Gas in Strahlung umsetzt. Wir nennen diese Zahl das „relative Strahlungsvermögen“ des Gases.

Gase	Absolute Strahl.		Verbrennungswärme		Relative Strahl.	
	$S$ hell	$S$ entl.	pro Gramm	pro Liter	hell	„entl.“
	Cal.	Cal.	Cal.	Cal.	%	%
Wasserstoff	111		34 200	3 060	3,63	
Kohlenoxyd	266		2 440	3 050	8,71	
Grubengas	587	491	13 340	9 540	6,17	5,15
Oelbild. Gas	1720	765	11 950	14 950	11,5	5,12
Leuchtgas	452	272	10 040	5 330	8,50	5,12
Petroleum*)	2060*	—	11 400	—	18,2	—

Die beiden letzten Colonnen dieser Tabelle enthalten einige bemerkenswerthe Resultate:

Der als Strahlung von der Flamme ausgegebene Theil der gesammten Verbrennungsenergie ist im Ganzen auffallend gering. Daß derselbe am allerkleinsten beim Wasserstoff ist, war zu erwarten. Merkwürdig ist aber das hohe relative Strahlungsvermögen des Kohlenoxyds, welches selbst größer ist, als das der leuchtenden Leuchtgasflamme. Die drei (nichtleuchtenden) Kohlenwasserstoffflammen setzen alle genau gleich viel, nämlich 5,1 % in Strahlung um. Ob diese Gleichheit ein Zufall ist, können erst weitere Beispiele lehren.

\*) Für Petroleum ist das absolute Strahlungsvermögen auf 1 Gramm bezogen, für das relative ist das einerlei.

Die Strahlung der leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen steigt dagegen nicht nur absolut mit dem Gehalt an Kohlenstoff, sondern auch relativ zur Verbrennungswärme, so daß beim Petroleum 18 % der gesamten Verbrennungswärme in Strahlung umgesetzt werden.

Die hier gegebenen Zahlen gelten, daran ist festzuhalten, nur für die specielle Flammenform. Doch kann aus den früheren Angaben unmittelbar das absolute und relative Strahlungsvermögen für die anderen Flammenformen abgeleitet werden, da man zu diesem Behuf die Größe „ $F^a$ “ nur mit 1,5 zu multipliciren braucht, um sie auf Calorien pro Minute umzurechnen.

So z. B. war die höchste Leuchtgasstrahlung, welche wir beobachteten, die eines Argandbrenners mit schwacher Sauerstoffzufuhr, nämlich 970 Calorien pro Liter oder 18,3 % der Gesamtenergie. Diese Flamme erreichte also den Strahlungs-Nutzeffekt unserer Petroleumlampe. Bei nichtleuchtenden Flammen stieg das Strahlungsvermögen allgemein mit dem Durchmesser der Flamme. Unsere dickste Leuchtgasflamme strahlte (s. S. 49) 457 Calorien pro Liter oder 8,6 % der ganzen Energie, also ebenso viel als eine dünnere leuchtende Flamme.

Vielleicht sind noch folgende Angaben von Interesse, welche sich auf die Lichtenergie einer Flamme beziehen: Nach Tyndall (Wärme, eine Art der Bew. 1875, p. 535) enthält die Strahlung einer hellen Gasflamme höchstens 4 % Lichtstrahlen. Ein gewöhnlicher Argandbrenner enthält nun wiederum nach unseren Messungen circa 12 % Wärmestrahlen im Vergleich zu seiner Verbrennungswärme. Aus beiden folgt, daß weniger als  $\frac{1}{2}$  % der Verbrennungswärme von einer Argandflamme in Licht verwandelt wird!

Dagegen führten wir im ersten Theil aus, daß eine Glühlampe 75 % ihrer elektrischen Energie als Strahlung überhaupt, und 5,5 % als Licht ausgiebt. Wenn es also möglich sein sollte, den zehnten Theil des absoluten Wärmeeffects des Leuchtgases mittelst Gasmotors und Dynamomaschine in Glühlampenenergie zu verwandeln — was zu entscheiden Verfasser augenblicklich die Daten fehlen — so würde diese indirecte Verwendung des Leuchtgases mehr Licht liefern als die directe Verbrennung im Argandbrenner!

#### § 4. Vergleich zwischen der absoluten Strahlung fester Körper und der von Flammen.

Wir wollen des Vergleichs halber und weil es für das noch Folgende von Interesse ist, der absoluten Strahlung von Flammen einmal die eines festen Körpers gegenüberstellen.

Wir wählen das blanke Platin als Beispiel, theils weil wir es als Thermoskop für die Flammen gebraucht haben, theils weil mehrere Bestimmungen seiner absoluten Strahlungsconstante vorliegen.

Wir erwähnten schon früher, daß dieselben neuerdings von H. F. Weber (Sitz.-Ber. der Berl. Acad. d. Wiss. 37, 26. Juli 88) zusammengestellt und unter eine

neue allgemeine Formel des Strahlungsgesetzes gefaßt worden sind. Nach letzterer ist die Gesamtausstrahlung eines festen Körpers von der absoluten Temperatur  $T$  pro Quadratcentimeter:

$$= C \cdot T e^{-aT}.$$

Die Constante  $a$  findet Weber annähernd gleich für verschiedene Körper;  $C$  indessen bestimmt wesentlich das, was man Strahlungsvermögen nennt, und wechselt daher von einem Körper zum andern. Für ein und denselben Körper sollte sich dasselbe natürlich immer gleich ergeben; dies ist nicht ganz der Fall, je nach den Originalversuchen wechselt dieselbe z. B. für Platin ganz erheblich (von 1,52 bis 4,45). Aus bestimmten Gründen halte ich den kleinsten Werth, nämlich  $C = 1,52$  (aus Versehen steht in der Originalarbeit 2,20), für den richtigsten. Ich berechnete daher mittelst dieser Constante folgende Werthe der Gesamtstrahlung, welche 1 qcm blanken Platins in 1 Secunde gegen eine Umgebung von  $0^\circ$  ausstrahlt (ob dieselbe Zimmertemperatur hat oder  $0^\circ$ , macht einen sehr kleinen Unterschied).

Es strahlt 1 qcm Platin nach Weber:

Bei $T = 800^\circ$	Calorien: 0,164
- $T = 900^\circ$	- 0,279
- $T = 1000^\circ$	- 0,465
- $T = 1100^\circ$	- 0,771
- $T = 1200^\circ$	- 1,27
- $T = 1300^\circ$	- 2,09
- $T = 1400^\circ$	- 3,42
- $T = 1500^\circ$	- 7,00

Für eine schwarze Fläche dagegen — nämlich Platin mit Kupferoxydul bedeckt — ist  $C = 9,75$ , also die Strahlung durchweg ungefähr 6 Mal größer, worauf wir zurückkommen.

Die erste Anwendung, welche wir von vorstehender Tabelle machen, sei folgende: Es hat sich ergeben, daß die von uns gebrauchte,  $\frac{1}{2}$  qcm große Platinscheibe  $P_2$  an den Ecken zu schmelzen begann, wenn ihre Strahlung in der Entfernung  $a = 60$  cm sich 300 Skalentheilen näherte. Multiplicirt man diese Strahlung mit  $\mathfrak{C}$  und integrirt sie über die Halbkugel ( $= \mathfrak{C} \pi \cdot (60 \text{ cm})^2 \cdot 300$ ), so ergeben sich 1,8 Calorien als Gesamtausstrahlung pro Secunde, oder für 1 qcm Platin:

3,6 Calorien.

Danach wäre die Temperatur der Scheibe nach der Tabelle wenig mehr als  $1400^\circ$  gewesen, was gegenüber der gewöhnlich angenommenen Schmelztemperatur von  $1775^\circ$  (Violle) zu niedrig ist. Indessen ist auch zu bemerken, daß eine solche in einer Flamme senkrecht stehende Scheibe sehr deutlich von unten nach oben abnehmende Temperatur zeigt, und jene Platinscheibe eben nur am unteren Rand schmolz.

Wie dem aber auch sei, so erkennt man durch Vergleich mit der Tabelle der absoluten Flammenstrahlungen (NB! sind dort die Strahlungen pro Minute angegeben) z. B. Folgendes: Ein Platinscheibchen von 1 qcm und jener Temperatur strahlt nach

beiden Seiten pro Minute ungefähr ebenso viel, als eine leuchtend brennende Flamme von 1 Liter Consum, die doch eine viel größere Oberfläche besitzt und einen bedeutend besseren Strahler, den festen Kohlenstoff enthält. Ein schwarzes Scheibchen von nur 2 qcm Doppelfläche und gleicher Temperatur würde bereits die ganze theoretische Verbrennungsenergie von 1 Liter Leuchtgas pro Minute ausstrahlen.

Aus solchen und ähnlichen Vergleichen ist zu ersehen, wie ungemein viel geringer die Oberflächenausstrahlung sogar „leuchtender“ Flammen ist, und überhaupt sein kann, wenn man sie mit der eines festen Körpers vergleicht. Es zeigt dies u. A. auch, wie sehr gering doch die Oberfläche des festen Kohlenstoffs ist, d. h. wie sehr verdünnt derselbe sein muß, damit die Verbrennungstemperatur einer Flamme sich überhaupt erhalten kann.

#### § 5. Ueber das Heizverfahren mit freier Flammenentfaltung.

Anscheinend widersprechen die Werthe, welche wir für das absolute und relative Strahlungsvermögen der Flammen gefunden haben, den großen Leistungen des neuen Heizverfahrens von Friedrich Siemens, welches den Wärmeeffect von Generatorgas lediglich oder hauptsächlich durch Strahlung ausnutzen will. Denn:

In dem von Westmann (Verh. des Ver. z. Bef. d. Gewerbl. Sitz.-Ber. vom 5. Juli 1886) genau analysirten Beispiele wurden 42 %, oder vielmehr (nach späteren Correctionen) 38 % des theoretischen Wärmeeffects des Generatorgases zur Schmelzung des Glases verbraucht, 34 % gingen in den Schornstein, blieben also 28 % für Strahlungsverluste des Ofens, was fast genau mit einer theoretischen Schätzung der Strahlung von Westmann übereinstimmt. Da die Wirkung der Regeneratoren für diese Bilanzrechnung sich annähernd aufhebt, so folgt, daß die Flamme  $(38 + 28) \% = 66 \%$  ihres totalen Wärmeeffects im Ofen abgab. Es ist dies übrigens um so erstaunlicher, als wegen der Temperatur des Schmelzguts die Gase mit  $1200^{\circ}$  den Ofen verlassen mußten.

Dieser Effect, sofern er wirklich auf Strahlung beruhen sollte, ist unvergleichlich viel größer als die Strahlungswirkung aller der von uns gemessenen Flammen, selbst der Petroleumflamme, und dies — obgleich das betreffende Generatorgas aus 26 % Kohlenoxyd, 5 % Wasserstoff, 64 % Stickstoff (!) bestand und nur 2,5 % von Aethylen und Methan enthielt, also ein verhältnißmäßig schlechtes Strahlungsvermögen besessen haben muß.

Zur Lösung dieses Widerspruchs würde es vielleicht genügen, einfach darauf hinzuweisen, daß ja unsere Versuche eine beständige Steigerung des Strahlungsvermögens mit dem Durchmesser der Flamme ergeben haben, und daß selbst unsere dicksten Flammen noch winzige Flämmchen zu nennen seien im Vergleich zu dem Feuermeer jener Gasöfen, daß also aus ihnen für so große Verhältnisse gar nicht präjudicirt werden könne.

Doch anstatt der Frage so gleichsam auszuweichen, sei es erlaubt, einige weitere Bemerkungen über in Betracht kommende Gesichtspunkte zu machen.

Erinnern wir uns zunächst daran, was wir Eingangs unserer Versuche sagten: Wenn es möglich wäre eine verbrennende Gasmasse vor der Berührung mit kalten

Körpern oder atmosphärischer Luft zu schützen, so müßte sie allmählich ihre ganze Verbrennungsenergie in Form von Strahlung ausgeben. Je länger diese Berührung vermieden wird, desto ausgiebiger ist die Strahlung; und darin liegt ja auch, wie wir sahen, der Grund, warum eben dickere Flammen stärker strahlen als dünne, weil die atmosphärische Luft längere Zeit braucht, in jene einzudringen, als in diese.

Die F. Siemens'schen Oefen bieten nun in dieser Beziehung die denkbar günstigsten Bedingungen: einmal vermöge ihrer sehr großen Dimensionen, dann aber: durch die erstaunlich geringe Zuggeschwindigkeit der Gase. Langsam vermischt sich das in den Ofen eintretende Gas mit der zugehörigen Luft, langsam fluthet die Flamme durch den großen Raum, und langsam tritt sie, nachdem die Verbrennung ganz „abgeklungen“, wieder aus. Nach Lürmanns Berechnung gebrauchten die Gase 18 Sekunden zur Durchstreichung des Ofens. Dagegen passirten in meinen Versuchen die Gastheilchen meist in weniger als ein zehntel Secunde den sichtbaren Flammenkörper.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß durch jene Anordnung der Verbrennung eine außergewöhnlich günstige Ausnutzung des Strahlungsvermögens der Flamme erzielt wird.

Freilich giebt es aber auch einen Umstand, welcher zu Ungunsten so großer und massiver Flammen spricht. Es ist die Absorptionskraft des Gases für seine eigenen Strahlen. Dieselbe kommt bei derartigen Flammen nicht nur in Betracht, sondern muß der Steigerung der Strahlung durch Volumenvermehrung sogar eine frühe Grenze setzen. Nach Rosetti ist nämlich, wie wir im ersten Kapitel anführten, bereits eine Leuchtgasflamme von 1 m Dicke für ihre eigenen Strahlen undurchlässig. Erinnern wir uns ferner der Tyndall'schen Versuche über das Absorptionsvermögen der Kohlensäure für die Strahlen der Kohlenoxydflamme, so müssen wir schließen, daß in jenen mehrere Meter weiten Oefen so gut wie keine Strahlung von einer Seite des Flammenraumes zur anderen gelangen kann.

Dadurch wird natürlich eine Verlangsamung der Wärmeabstrahlung so großer Flammen bedingt und bewirkt, daß sie *ceteris paribus* mehr Wärme aus dem Ofen entführen, als es eine dünnere Flamme thun würde, es sei denn, daß der Ofen entsprechend länger gebaut ist.

Eine öfters aufgeworfene Frage ist es ferner, ob nicht die Vorwärmung in den Regeneratoren und die dadurch bedingte schnellere Rußverbrennung die Strahlung der Flamme eher schwäche als vermehre. Unsere eigenen Versuche sprechen bei kleinen Flammen scheinbar dafür. Aber auch hierin ist die Uebertragung auf jene großen Verhältnisse nicht ohne weiteres gestattet. Der ganz überwiegende Haupttheil der Flammenstrahlung geht nach unserer Meinung in jenen Oefen von der Kohlensäure, nicht von den festen Kohletheilchen aus. Das lehrt die Westermann'sche Analyse des Gases, wenn man sie mit unseren Versuchen über die Strahlung der verschiedenen Gase vergleicht, das lehrt auch ein bloßer Blick in einen Siemens'schen Glasofen, weil er zeigt, wie sehr verdünnt der feste Kohlenstoff in der Gasmasse vertheilt ist (bei den Oefen mit Petroleumheizung mag es anders sein). Die Kohlensäurestrahlung der Flamme besteht nach den früheren Auseinandersetzungen wiederum aus chemischer Strahlung und aus



regulärer Temperaturstrahlung. Die erstere wird durch Vorwärmung geschwächt, die letztere gesteigert.

Bei kleinen Flammen überwog der Einfluß der ersteren, weil die reguläre Strahlung der heißen Producte durch atmosphärische Luft doch sehr schnell gedämpft wird. Dieser Grund fällt in den Oefen fort. Dieselben dürften ihrem Hauptvolumen nach von solcher Kohlensäure angefüllt sein, deren eigentliche Verbrennung schon „abgeklungen“ ist, und die nur noch vermöge ihrer sehr hohen Temperatur strahlt. Je höher diese, desto stärker ist die Gasstrahlung, d. h. dieselbe steigt mit der Vorwärmung. Aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, daß auch die ganze Strahlung der Flamme stärker ist, als wenn man sie nicht vorwärmte und rußend abziehen ließe, abgesehen natürlich von allen anderen Vortheilen, welche die Vorwärmung bietet.

Wir glauben daher, daß in der That die Flammen Siemens'scher Oefen für die Entwicklung der im Gefolge der Gasverbrennung auftretenden Flammenstrahlung außerordentlich günstige Verhältnisse bilden. Dennoch möchten wir auch auf folgende Ueberlegungen aufmerksam machen, die ebenfalls auf den von Westmann gegebenen Versuchsdaten basiren:

Das Ofengewölbe hatte eine Fläche von 112 Quadratmeter. Die Glasmasse eine solche von 65 Quadratmeter und eine Temperatur von circa 1200°. In der Minute verbrannten 0,332 cbm Gas, welche 413 große Calorien oder 413 000 Grammc calorien entwickelten. 38 % der Verbrennungswärme werden nach Westmann zum Schmelzproceß gebraucht also pro Secunde 158 000 Grammc calorien.

Nehmen wir einmal an, was eine sehr ungünstige Annahme ist, das Ofengewölbe und das Glas strahlte wie blankes Platin, also nach Weber-Schleiermacher 6mal schlechter als ein schwarzer Körper.

Damit ist dann bedingt, daß der Absorptionscoefficient  $a = \frac{1}{6}$  sei oder daß Gewölbe und Glas  $\frac{5}{6}$  der zugestrahlten Wärme reflectiren. Nun sei aus einem beliebigen Grunde das Gewölbe auf 1300° erwärmt, d. h. um 100° höher als die durch das Schmelzgut auf 1200° gehaltene Gasmasse. In diesem Fall strahlt jeder Quadratcentimeter des Gewölbes nach der Tabelle auf Seite 73 circa 0,8 Calorien mehr als jeder Quadratcentimeter des Glases. Nennt man  $\epsilon_1$  die Strahlung des Gewölbes,  $\epsilon_2$  die der Glasfläche pro Quadratcentimeter, so zeigt eine Betrachtung der Hin- und Herstrahlungen und Reflexionen, daß das Glas pro Quadratcentimeter aufnimmt die Wärme:

$$\frac{a(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{1 - (1 - a)^2} \text{ also } \frac{\frac{1}{6} \cdot 0,8}{1 - \frac{25}{36}} \text{ Cal.} = 0,43 \text{ Cal.}$$

d. h. die ganze Glasfläche von 65 qm nimmt auf:  $65 \cdot 10\,000 \cdot 0,43 = 280\,000 \text{ Cal.}$  Das ist aber schon viel mehr, als zur Schmelzung des Glases verbraucht werden kann! Hätten wir das Strahlungsvermögen eines schwarzen Körpers angenommen (also  $a=1$ ,  $\epsilon_1 - \epsilon_2 = 4,8 \text{ Cal.}$ ), so würden wir sogar 3,1 Millionen Calorien als Zustrahlung zur Glasfläche erhalten, also 7 mal mehr als überhaupt die verfügbare Verbrennungsenergie beträgt, d. h. eine Ueberwärmung von 100° wäre dann überhaupt unmöglich und eine solche von 6° würde schon genügen, um die Schmelzwärme zu liefern. Die wirklichen

Strahlungsvermögen von Glas und Gewölbe liegen wahrscheinlich in der Mitte zwischen beiden Annahmen.

Es soll dieses Beispiel nur zeigen, mit wie ungeheuren Beträgen von Strahlung in jenen hohen Temperaturen und bei so großen Flächen eine relativ kleine Ueberhitzung des Ofengewölbes in die Bilanz eingeht. Ob eine solche Ueberwärmung nicht wirklich in Folge des Auftriebs der heißen Flammengase stattfindet, das zu entscheiden fehlt dem Verfasser die Erfahrung. Für unwahrscheinlich hält er es nicht, zumal ja im oberen Theil des Ofens ein gewisser Ueberdruck nachgewiesen ist.

Uebrigens, ob nun die Wärme der Ofenwand durch Convection oder durch Strahlung von der Flamme geliefert wird, so viel ist sicher, daß für einen in den Ofen gebrachten kalten Körper die Strahlung des Gewölbes viel wesentlicher in Betracht kommt, als die der Flamme. Denn aus der Strahlung der Wand schneidet die Flamme nur die Kohlensäurestrahlen heraus und sendet dafür selbst welche aus, zwar wahrscheinlich mehr, als sie absorbiert hat, aber im Ganzen muß dieser Theil doch klein sein gegen das continuirliche Energiespectrum der Wandung.

Es hat kürzlich C. Eichhorn („Stahl und Eisen“, Sept. 1888) ebenfalls darauf hingewiesen, daß die Strahlung der Ofenwandung überwiegen müsse über die der Flamme. Doch begründet er dies damit, daß er nachrechnete, wie verschwindend wenig fester Kohlenstoff in einem Generatorgase theoretisch vorhanden sein kann, und vernachlässigt ganz die viel größere eigentliche reine Gasstrahlung, welche überhaupt häufig unterschätzt wird.

Nach diesen Ueberlegungen glauben wir, daß das Heizverfahren mit freier Flammenenfaltung in der That ganz auf Strahlung beruht. Eine irgendwie beträchtliche Uebertragung der Wärme durch Leitung ist ja durch die Lage des Schmelzguts unterhalb der Flamme von vornherein ausgeschlossen. Ob nun aber die gestrahlte Wärme hauptsächlich von der Flamme selbst herrührt, oder ob sie zuerst an das Gewölbe durch Convection übertragen wird und von diesem erst gestrahlt wird, und wie groß der eine oder der andere Theil ist, darüber könnte man erst eine Anschauung erhalten, wenn man den Temperaturunterschied des Gases und des Gewölbes kennte. Für den eigentlichen charakteristischen Vorzug dieses Verfahrens ist das ja auch gleichgültig, welcher uns eben darin zu liegen scheint, daß die Flamme den zu erwärmenden Körper nicht berührt, wodurch Materialschonung und außerordentlich vollständige Verbrennung erzielt wird.

## § 6. Zusammenfassung der Resultate.

Mit Hülfe des Bolometers, dessen absolute Empfindlichkeit wir durch 3 Methoden annähernd zu bestimmen vermochten, glauben wir Folgendes gezeigt zu haben:

Verbrennen Gase in Form einer Flamme, so ist ihr Strahlungsvermögen d. h. die Gesamtstrahlung der Flamme dividirt durch ihren Consum, in verwickelter Weise abhängig von Größe und Form der Flamme, vom Mischungsverhältniß der zusammen

verbrennenden Gase, von Beimischungen indifferenter Gase, von Vorwärmung und anderen Temperaturveränderungen der Flamme. Als eine der wichtigsten Bedingungen scheint in Betracht zu kommen die Geschwindigkeit, mit der sich die Mischung der Flammengase mit der atmosphärischen Luft vollzieht. Das Verhalten der leuchtenden und der nichtleuchtenden Flamme ist ein sehr verschiedenes, oft entgegengesetztes. Insbesondere verdient hervorgehoben zu werden, daß die Strahlung entleuchteter Flammen mit der Vorwärmung der Flamme trotz der Temperatursteigerung abnimmt, während die der leuchtenden meistens zunimmt.

Eine Erklärung dieser und der meisten Erscheinungen gewinnt man, indem man die Strahlung verbrennender Gase zusammengesetzt betrachtet aus 3 Theilen: Nämlich erstens aus einer reinen oder regulären Temperaturstrahlung des erhitzten Gasgemisches, deren Intensität abhängt nur von dem durch Magnus, Tyndall und Röntgen u. A. festgestellten Strahlungsvermögen der einzelnen Gase und der Höhe der Temperatur des entstehenden Gemisches.

Zweitens aus einer irregulären chemischen Strahlung, deren Energie aus der des chemischen Prozesses unmittelbar her stammt. Die Intensität derselben hängt mit der Temperatur zunächst gar nicht zusammen, sondern wahrscheinlich wesentlich nur mit der Art, wie, insbesondere wie schnell, die chemische Erregung „abklingt“ und in normale Wärmebewegung übergeht. Dies scheint bei vorgewärmten Flammen schneller als bei nicht vorgewärmten zu geschehen.

Drittens aus der regulären Temperaturstrahlung des ausgeschiedenen festen Kohlenstoffes, deren Intensität mit der Menge und Temperatur des letzteren wächst.

Was die absoluten Werthe des Strahlungsvermögens verschiedener brennender Gase anbetrifft, so dürfen dieselben aus obigen Gründen nur bei möglichst ähnlichen Flammenformen verglichen werden. Bezieht man dieselben immer auf gleiches Volumen von Brenngas, so ist:

1. Das Strahlungsvermögen der nicht leuchtenden Flamme am kleinsten bei Wasserstoff (wie zu erwarten), dann folgen Kohlenoxyd, Leuchtgas, Methan, Aethylen.

2. Das Strahlungsvermögen leuchtend verbrannter Gase ist selbstverständlich größer, als das der nichtleuchtend verbrannten. Der Unterschied ist aber kleiner, als man gewöhnlich annimmt. Denn es verhalten sich beide Strahlungen (in einer Flamme von 6 mm verglichen)

bei Methan etwa wie 4:5

bei Leuchtgas wie 2:3

bei Aethylen wie 1:2.

Bezieht man die Strahlungen nicht auf gleiche Menge verbrennender, sondern verbrannter Gase, so sind sie nach den bisher vorliegenden Beispielen bei den verschiedenen Flammen gleich; d. h. es entwickelt 1 Liter Wasser oder 1 Liter Kohlensäure gleich viel Strahlung, aus welchem Brenngase er auch entstanden sei. Es würde das ein Analogon sein zu dem von W. H. Julius gefundenen Ergebniss, daß die

Flammenstrahlung qualitativ (d. h. der Wellenlänge nach) nur abhängen von den Verbrennungsproducten, nicht den verbrennenden Gasen.

Nennt man relatives Strahlungsvermögen: das Verhältniß der absoluten Ausstrahlung zu der Verbrennungsenergie, so ist dasselbe am größten beim Kohlenoxyd, nämlich = 8,7 %, am kleinsten beim Wasserstoff = 3,6 %, und ganz gleich für Leuchtgas, Methan und Aethylen = 5,1 %.

Unter den Leuchtflammen steigt das relative Strahlungsvermögens mit dem Gehalt an Kohlenstoff und erreicht bei Petroleum 19 %.

Dies alles gilt nur für die gebrauchte Flammendicke.

Vergleicht man die absolute Strahlung von Flammen mit der von festen Körpern, so ergibt sich, daß letztere insbesondere bei hohen Temperaturen mittelst viel kleinerer Flächen größere Energie ausstrahlen.

Will man daher einen möglichst großen Theil der Verbrennungsenergie in Strahlung umsetzen, so wird es, von anderen etwaigen Nachtheilen abgesehen, im Allgemeinen schneller und ausgiebiger (d. h. innerhalb kleinerer Räume) geschehen können, wenn man die Wärme zuerst an feste Körper überträgt.

Wenn doch die Heizung mit „freier Flammenentfaltung“, welche nothwendig mit großen Räumen und Flächen arbeiten muß, sich sogar als vortheilhafteste erwiesen hat, so dürften dies vorzugsweise Gründe bedingen, die außerhalb der Frage der eigentlichen Flammenstrahlung liegen, als insbesondere die Ermöglichung vollständigerer Verbrennung.



Die

# Licht- und Wärmestrahlung

verbrannter Gase.

Von

**Dr. W. H. Julius,**

Assistent am physikalischen Institut der Universität zu Utrecht.

---

Gekrönte Preisarbeit  
des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Deutschland (Berlin).

Mit 4 lithographischen Tafeln.

---

**Berlin.**

Verlag von Leonhard Simion.

1890.



# Inhaltsverzeichnis.

<b>Einleitung</b> . . . . .	Seite <b>1</b>
<b>I. Historischer Ueberblick</b> . . . . .	<b>2</b>
a. Das Leuchtvermögen der Flammen. . . . .	2
b. Die Chemie der Flamme und die Flammenwärme . . . . .	11
c. Das leuchtende Spektrum brennender Gase . . . . .	19
d. Das Wärmespektrum brennender Gase . . . . .	26
<b>II. Neue Untersuchungen</b> . . . . .	<b>29</b>
A. Beschreibung der Apparate . . . . .	30
a. Das Bolometer . . . . .	30
b. Die Kompensationswiderstände . . . . .	33
c. Das Galvanometer . . . . .	34
d. Die Batterie und der Hauptstrom . . . . .	37
e. Das Spektrometer . . . . .	38
f. Die Steinsalzpräparate . . . . .	40
g. Uebersicht von der Aufstellung der Apparate . . . . .	42
B. Beobachtungen . . . . .	43
a. Allgemeine Vorbemerkungen . . . . .	43
b. Die Wärmespektra einiger Flammen . . . . .	47
1. Die Bunsen'sche Flamme und die Flammen des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds . . . . .	47
2. Die leuchtende Gasflamme . . . . .	49
3. Die Flammen des Schwefelkohlenstoffes, des Schwefeldampfes und des Schwefelwasserstoffes . . . . .	50
4. Wasserstoff, bei Gegenwart von Chlor und Bromdampf verbrennend . . . . .	54
5. Die Cyanflamme und die Flamme des Kohlenoxyds in Sauerstoff . . . . .	58
6. Die Flamme des Phosphorwasserstoffes . . . . .	62
c. Einige Bemerkungen über die Natur der von festen Körpern ausgestrahlten Wärme und über das selektive Absorptionsvermögen des Wassers . . . . .	64
d. Nähere Untersuchung des brennenden Leuchtgases . . . . .	69
<b>III. Folgerungen</b> . . . . .	<b>71</b>
a. Allgemeine Bemerkungen zu den Ergebnissen der vorstehenden Versuche . . . . .	74
b. Versuch zur Erklärung einiger bei Heizvorrichtungen wahrgenommenen Erscheinungen . . . . .	79
<b>Nachschrift</b> . . . . .	<b>86</b>





## Einleitung.

---

Verbrennungserscheinungen haben immer großes Interesse erregt, nicht nur weil man in denselben durchgängig eine reichliche Quelle von Licht und Wärme erblickt, sondern auch weil sie die augenfälligsten Beispiele des Uebergangs eines Stoffes in einen anderen, d. i. eines chemischen Prozesses darstellen.

Seit den verschiedenen, oft abenteuerlichen Betrachtungen der Alten über Licht und Feuer änderten sich denn auch die Erklärungen der Verbrennung mit den Theorien der Chemie; sogar beruhen die früheren chemischen Theorien wesentlich mit auf den jedesmaligen Anschauungen in Betreff der Vorgänge bei der Verbrennung. Stahl sah in dem Prozeß des Verbrennens ein Austreten von Phlogiston; Lavoisier erkannte in der Flamme den Sitz einer chemischen Vereinigung mit Sauerstoff und schrieb die Hitze dem Freiwerden des dem Gase beigemischten Wärmestoffes zu; Berzelius meinte bei der Verbrennung einer Neutralisation elektrischer Flüssigkeiten gegenüber zu stehen; die modernen Chemiker sehen in der Verbrennungswärme den Aequivalenzwerth einer verloren gegangenen Menge chemischer Energie.

In welcher Weise aber jene Ueberführung von Energie aus der einen Modifikation in die andere vor sich geht, darüber sind wir bis jetzt noch ziemlich im Dunkeln; denn obgleich die physikalisch-chemischen Untersuchungen der letzten Jahre unverkennbar auf das Bestreben, eine kinetische Affinitätstheorie zu schaffen, hindeuten, sind wir doch von diesem Ziele noch weit entfernt. Jedenfalls aber darf man hoffen, daß ein weiteres Studium der beim Verbrennungsprozeß stattfindenden Vorgänge zu neuen Anschauungen führen wird, da es, wie bei vielen chemischen Reaktionen, so auch hier Thatsachen giebt, welche sich aus bekannten Gesetzen nicht erklären lassen.

Die Verbrennung der Gase zeigt uns die intensivsten Reaktionen zwischen Körpern möglichst einfacher Gestalt und eignet sich daher vorzüglich zu dem erwähnten Studium.

Der Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes hat also bei der Aufstellung seiner Preisaufgabe „über die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase“ einen Gegenstand gewählt, der gleichzeitig große praktische Bedeutung hat und tief in die Theorie der Materie eingreift.

In der vorliegenden Arbeit — ein kleiner Beitrag zur Erreichung des großen Zieles — habe ich mich bemüht, aus dem in der Litteratur vorhandenen Material dasjenige auszulesen, was die früheren Ansichten über den Gegenstand charakterisirt, und nur solche Untersuchungen zu erwähnen, die unsere Kenntniss wesentlich vermehrt haben. Hierauf soll eine Beschreibung meiner eigenen Versuche und Beobachtungen nebst einer Diskussion der erhaltenen Resultate und den sich daran knüpfenden Betrachtungen folgen.

## I. Historischer Ueberblick.

### a) Das Leuchtvermögen der Flammen.

Bei der Verbrennung der Gase lassen sich zunächst zwei Fälle unterscheiden: die Explosion, wobei die ganze Menge des zur Verfügung stehenden Gases auf einmal den Bedingungen für die Reaktion ausgesetzt wird, und die Verbrennung mit Flamme, welche eintritt, wenn das Gas nur allmählich an die Stelle gelangt, wo sich der Vereinigungsprozess vollziehen kann. Da man im letzten Falle, der längeren Dauer der Erscheinung wegen, die dabei auftretende Licht- und Wärmestrahlung viel leichter verfolgen kann, werden wir uns hauptsächlich mit der Flamme beschäftigen und nur die Explosionsversuche besprechen, wo dieselben zur Erkenntniss von Daten führten, deren man sich sonst nicht oder nur schwer hätte bemächtigen können.

Indem wir die phlogistischen und älteren Anschauungen mit Stillschweigen übergehen<sup>1)</sup>, finden wir die erste ausgebildete und auf die Lavoisier'sche Chemie sich stützende Flammentheorie bei Sir H. Davy<sup>2)</sup>. Fast gleichzeitig mit ihm publizirten auch G. O. Sym<sup>3)</sup> und etwas später Porrett<sup>4)</sup> eine Arbeit über die Flamme. Ihre Vorstellungen, die ich nur kurz zu erwähnen brauche, gehen darauf hinaus, daß im Kern einer Oel- oder Kerzenflamme die organischen Substanzen zuerst in Dampfform aufsteigen, dann aber durch die Hitze des sie wie eine glühende Röhre umschließenden äußeren Mantels nach und nach zersetzt werden, immer wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe bildend bis auf den Kohlenstoff selbst, welcher, in Form eines feinen Staubs zum Erglühen gebracht, der Flamme ihre Leuchtkraft verleiht. Der entbundene Wasserstoff und die übrigen Zwischenprodukte erreichen bald die Zonen, wo der Sauerstoff der Atmosphäre in immer reichlicher Menge Zutritt hat, und verbrennen theils unmittelbar theils nach weiterer Zersetzung zu Wasserdampf und Kohlensäure.

Davy aber meinte, es sei bis tief in der Flamme mehr oder weniger Sauerstoff vorhanden, so daß dieselbe überall ein explodirendes Gemisch darstelle; während Sym der Ansicht war, daß die Verbrennung nur in der äußeren Schicht stattfinde und gar

---

<sup>1)</sup> Man sehe z. B. Gehler's Physik. Wörterb. X. 1. Abth. p. 306.

<sup>2)</sup> Davy, Phil. Trans. 1816, p. 116; 1817, p. 75.

<sup>3)</sup> Sym, Ann. of Phil. VIII p. 321 (1816).

<sup>4)</sup> Porrett, Ann. of Phil. IX p. 337 (1817).

kein Sauerstoff ins Innere einzudringen vermöge. Dieser Meinung war auch Davies<sup>1)</sup>, der ein Stückchen Phosphor im Inneren einer Weingeistflamme längere Zeit geschmolzen sah, ohne daß es sich entzündete. Wurde es mittelst eines Luftstromes aus dem Löthrohr in Feuer gesetzt, so erlosch es unmittelbar nach dem Aufhören des Luftstromes.

Blackadder<sup>2)</sup> sammelte aus den Kernen verschiedener Flammen die Zwischenprodukte an und fand deren Zusammensetzung abhängig von der Höhe über dem Docht, woher sie entnommen waren.

Waldie<sup>3)</sup>, Kemp<sup>4)</sup> und Hess<sup>5)</sup> machten auf das Unwesentliche einer Unterscheidung zwischen brennbaren und die Verbrennung bedingenden Gasen aufmerksam. Sie zeigten, daß man ebenso gut Sauerstoff in Kohlenoxyd oder Sumpfgas, Chlor in Wasserstoff u. s. w. verbrennen kann, wie umgekehrt.

Bei der Draper'schen Theorie<sup>6)</sup>, daß die leuchtende Flamme aus einer großen Zahl verschieden gefärbter kegelförmiger Schichten bestehe, von denen die innere nur rothes Licht, die folgenden, der intensiveren chemischen Wirkung gemäß, resp. nur gelbes, grünes u. s. w. Licht aussenden würden, welche Farben zusammen den Eindruck des Weißes machen sollten, wollen wir uns nicht lange aufhalten, da schon einfache Beobachtungen mit dieser Ansicht völlig in Streit sind.

Gegen die bis dahin allgemein gültige Annahme, der Wasserstoff verbrenne zuerst und nachher der Kohlenstoff, erhob sich Kersten<sup>7)</sup> in einer vorzüglichen Arbeit „über die Natur des Leuchtens der Flamme“, in welcher man viele der von späteren Autoren entwickelten Begriffe in erster Anlage schon vorfindet. Kersten zeigte nämlich durch Verpuffen von Kohlenwasserstoffen mit Knallgas oder mit zur vollständigen Verbrennung ungenügender Luft, daß aller Kohlenstoff zu Kohlenoxyd verbrennt, ehe etwas Sauerstoff mit Wasserstoff in Verbindung tritt. Hierauf beruhe die völlige Entleuchtung der Flamme mittelst nur wenig Luft. Auch wies er schon auf die zur Kohlenstoffabscheidung erforderliche hohe Temperatur hin und auf die Thatsache, daß durch Beimischung von Chlor, dessen Affinität zum Wasserstoff weit größer ist als zum Kohlenstoff, das Freiwerden des letzteren schon bei niedriger Temperatur ermöglicht und also die Leuchtkraft bedeutend gesteigert wird. Kersten's Flammentheorie (S. 314 der genannten Abhandlung) bleibt in mancher Hinsicht noch immer der Beachtung werth.

Gehen wir jetzt zur Besprechung der Arbeiten Frankland's über, aus welchen ein bedeutender Angriff gegen einen Hauptpunkt der Davy'schen Theorie hervorgegangen ist.

---

<sup>1)</sup> Davies, Ann. of Phil. New Series X p. 447 (1825).

<sup>2)</sup> Blackadder, Ed. New Phil. J. I p. 56 and p. 224.

<sup>3)</sup> Waldie, Lond. Ed. Phil. Mag. LXXX p. 86 (1831).

<sup>4)</sup> Kemp, J. pr. Chem. III S. 44 (1834).

<sup>5)</sup> Hess, Pogg. Ann. XLIV p. 536 (1838).

<sup>6)</sup> Draper, Phil. Mag. XXXII p. 100 (1848).

<sup>7)</sup> Kersten, J. f. Gasbeleucht. 1862, S. 84, 125.

— J. f. pr. Chem. 84, S. 290—317 (1861).

Schon Davy selbst hat in der citirten Abhandlung (Phil. Trans. 1817, p. 45—76) den Einfluß der Druckerniedrigung auf einige Flammen und auf Explosionen beschrieben. Er fand, daß eine Wasserstoffflamme unter der Glocke einer Luftpumpe erlosch, wenn der Druck auf  $\frac{1}{7}$  bis  $\frac{1}{8}$  Atmosphäre herabgesetzt wurde. Wenn ein Platindraht von der Brennermündung in die Flamme hinaufreichte, brannte diese bis auf  $\frac{1}{13}$  Atm. Oelbildendes Gas unter gleichen Umständen erlosch bei  $\frac{1}{10}$  Atm. Für Sumpfgas betrug der Druck, wobei die Flamme nicht mehr bestehen konnte,  $\frac{1}{4}$ , für Kohlenoxyd  $\frac{1}{6}$ , für Schwefelwasserstoff  $\frac{1}{7}$ , für Schwefel  $\frac{1}{20}$ , für Phosphor nach van Marum  $\frac{1}{60}$  Atm., für Phosphorwasserstoff noch weniger. Es zeigte sich, daß die bei der Verbrennung entwickelte Wärmemenge sehr langsam abnahm, wenn der Druck verringert wurde; Davy untersuchte nun, ob eine erhöhte Spannung den entgegengesetzten Effekt haben würde, und fand wirklich, daß sowohl Licht als Wärme einer Kerzen-, Schwefel- und Wasserstoffflamme größer wurden, wenn die Atmosphäre vierfach komprimirt war; indels nicht mehr, als man durch Zusatz von  $\frac{1}{5}$  Volum Sauerstoff hätte erreichen können.

Frankland hat die Sache näher studirt<sup>1)</sup>. Nach ihm verliert eine brennende Kerze in gleichen Zeiten ungefähr gleich viel an Gewicht, wenn der Atmosphärendruck innerhalb sehr weiter Grenzen geändert wird. Dies stimmt mit Davy's Resultat, daß die entwickelte Wärme vom Drucke nur wenig abhängig sei, vollkommen überein.

Die Leuchtkraft der Kerze und ebenso einer Leuchtgasflamme vermindert aber stark bei abnehmendem Druck; für letztere mehr als 5 % der ursprünglichen Strahlung für jeden Zoll Quecksilber. Frankland stellte nun den Satz auf: „Die Verringerung der Leuchtkraft ist der Verminderung des Atmosphärendrucks direkt proportional.“

In einigen späteren Abhandlungen<sup>2)</sup> wies er darauf hin, daß es viele stark leuchtende Flammen giebt, die absolut keine festen Partikel enthalten können; so z. B. die Flamme des in Sauerstoff brennenden Arsens, da sich das Arsen selbst bei 180°, das Verbrennungsprodukt, die arsenige Säure, bei 218° verflüchtigt; ferner die Flamme des Schwefelkohlenstoffs in Sauerstoff, welches ebenfalls ein grelles Licht aussendet, und endlich die des Phosphors, dessen Verbrennungsprodukt, das Phosphorsäureanhydrid, bei Rothglühhitze flüchtig ist. Da nun der Rußansatz, welcher sich auf einer in die Leuchtgasflamme gehaltenen Porzellanscherbe bildet, kein reiner Kohlenstoff ist, sondern Wasserstoff enthält, der sich nur schwer davon trennen läßt, meinte Frankland schließen zu können, daß nicht glühender fester Kohlenstaub, sondern daß sehr dichte, aber durchsichtige Kohlenwasserstoffe das Leuchten jener Flammen bedingen. Im Allgemeinen sollten dichte Gase und Dämpfe bei weit niedrigeren Temperaturen zu leuchten anfangen als spezifisch leichtere, und zwar unabhängig von der Natur des Gases oder Dampfes, indem nichtleuchtende Flammen durch Erhöhung des Drucks hellleuchtend gemacht werden konnten. Frankland zeigte nämlich, daß Wasserstoff,

<sup>1)</sup> Frankland, Phil. Trans. CLI p. 629 (1861).

<sup>2)</sup> Pharm. J. Trans. [2] IX p. 127; Jahresb. d. Chem. 1867, S. 126; Proc. Roy. Soc. XVI p. 419; Jahresber. d. Chem. 1868, S. 135; Ann. Ch. et Phys. [4] XVI. p. 103; Jahresber. d. Chem. 1869, S. 161; Ann. d. Ch. Pharm. Suppl. 6, S. 308; Phil. Mag. XXXVI, p. 309—311; C. R. LXVII, p. 736.

unter einem Druck von drei Atmosphären in Sauerstoff brennend, schon merkbar an Leuchtkraft gewonnen hat, bei zwölf Atmosphären aber hundertmal mehr Licht ausstrahlt und also eine ganz helle Flamme bildet. Das Spektrum dieser Flamme ist vollkommen kontinuierlich von Roth bis Violett. Kohlenoxyd in Sauerstoff brennend bietet ganz dieselbe Erscheinung, nur dafs bei gleichem Druck die Lichtentwicklung noch intensiver ist, und ebenso eine Weingeistflamme, welche bei 18 bis 20 Atmosphären so hell wie eine Kerze strahlt<sup>1)</sup>. Frankland stützte seine Ansicht noch durch die Beobachtung, dafs in einer Reihe von Gasen der elektrische Funken um so heller leuchtete, als die Densität gröfser war; er übersah indess die sehr komplizierte Natur dieser Erscheinungen, da die verschiedenen Gase dem Durchgang der Elektrizität ungleichen Widerstand darbieten und somit verschiedene Entladungsspannungen und Temperaturen bedingen, welche letzteren den Flammentemperaturen überhaupt nicht vergleichbar sind.

Sainte-Claire Deville<sup>2)</sup> schreibt die von Frankland beobachtete Vermehrung der Leuchtkraft bei Druckerhöhung ausschließlich einer Temperatursteigerung zu.

Bei hohen Temperaturen dehnen sich bekanntlich die Natrium- und Lithiumlinien aus und es treten neue hinzu, bis ein kontinuierliches Spektrum entsteht; Deville schließt nun folgendermaßen: „Les raies augmentent en nombre et en intensité dans la flamme de l'hydrogène à mesure que la pression, exercée sur le mélange tonnant en dehors et en dedans du chalumeau, va elle-même en augmentant. Que faut-il en conclure de plus rationnel, sinon que la température elle-même augmente dans la flamme à mesure que la pression augmente?“ Seine Beweisführung ist aber nicht ganz stichhaltig, da ein Auftreten und Verbreitern von Linien bei Frankland's Versuchen gar nicht stattfindet.

Indem wir jetzt, die chronologische Folge unterbrechend, für die Uebersicht der Temperaturbestimmungen, der Flammenanalysen und der Dissoziationsercheinungen auf spätere Seiten hinweisen, wollen wir zuerst den Streit über den Ursprung des Leuchtvermögens brennender Gase weiter verfolgen.

Gegen Frankland's Erklärung von der Natur der kohlenstoffhaltigen Leuchtfammen wurde von Stein<sup>3)</sup> hervorgehoben, dafs die Analogie zwischen diesen und den unter hohem Drucke brennenden Flammen nur vermuthet, aber nicht bewiesen sei; überdies könne man nicht annehmen, der Ruß sei eine Anhäufung der dichtesten lichtgebenden Kohlenwasserstoffe, deren Dämpfe sich an dem in die Flamme gebrachten kalten Körper kondensirten, denn sonst müßte derselbe bei hoher Temperatur sich in Dampf verwandeln lassen, was nicht der Fall ist.

Das Nichtleuchten der Flamme eines Bunsen'schen Brenners wurde allgemein einer unmittelbaren und vollständigen Verbrennung des Gases durch die im Ueberschuß

---

<sup>1)</sup> Man sehe auch die späteren Versuche von Cailletet, Ann. d. Ch. et Phys. [5] VI p. 429 bis 432 (1875).

<sup>2)</sup> Sainte-Claire Deville C. R. LXVII p. 1089 (1868).

<sup>3)</sup> Stein, Polyt. Centr. 28, S. 40. — Journ. f. prakt. Chem. [2] 8, S. 401 (1874).

beigemischte Luft zugeschrieben. Mit dieser Ansicht schwer in Einklang zu bringen war die Beobachtung Knapp's<sup>1)</sup>, daß nicht bloß Luft, sondern auch Stickstoff, Salzsäure und Kohlensäure, in ähnlicher Weise dem Kohlengase beigemischt, die Flamme ihrer Leuchtkraft berauben.

Knapp selbst läßt es unentschieden, welchen Antheil die große Abkühlung der Flamme und welchen die Verdünnung des Gases daran habe. Stein<sup>2)</sup> suchte den einzigen Grund der Erscheinung in der Verdünnung, welche ein leichteres Eintreten des Sauerstoffs bedingen sollte. Denn für die Temperatur der entleuchteten Flammen ergab die Rechnung nur um Weniges niedrigere Zahlen als für die Temperatur einer gewöhnlichen Flamme, und wenn die Entleuchtung mittelst Kohlenoxyds vorgenommen wurde, sogar eine höhere Zahl. Ueberdies zeigte sich die durch Stickstoff entleuchtete Flamme noch heiß genug, um die Zersetzung von Leuchtgas, das durch eine in der Flamme glühende Glasröhre strich, unter Kohlenstoffablagerung zu veranlassen, so daß Temperaturverhältnisse wohl keinen entscheidenden Einfluß auf die Entleuchtung haben dürften.

Im Jahre 1873 waren auch von Blochmann Entleuchtungsversuche angestellt worden<sup>3)</sup>, bei denen derselbe hauptsächlich den Einfluß der Quantität beigemischter Gase auf die Gestalt der Flamme einer Prüfung unterwarf. Zugleich wies er auf die Bedeutung des immer in größerer oder geringerer Ausdehnung auftretenden Zwischenraums zwischen Flamme und Brenner, den er als Mischungsraum des Gases mit seitlich zuströmender atmosphärischer Luft betrachtete, und stellte folgende Ansicht über die Struktur der Flamme des Bunsen'schen Brenners auf: Die Flamme besteht im Wesentlichen aus zwei Verbrennungszonen, einer inneren und einer äußeren, die sich beide kegelmantelförmig vom Rande des Brenners erheben. Der durch die innere Verbrennungszone und die Ebene der Brennermündung begrenzte dunkle Gaskegel besteht aus noch unverbranntem, mit Luft vermischem Leuchtgas. Die beiden Verbrennungszonen schließen die Zersetzungs- und Verbrennungsprodukte der inneren Verbrennungszone ein, die noch etwa 6 % brennbarer Bestandtheile, aber keinen Sauerstoff enthalten. Das Nichtleuchten schrieb er der Verdünnung durch die Verbrennungsprodukte der inneren Zone und durch das daselbst gebildete Wasserstoff- und Kohlenoxydgas zu.

Daß auch Verdünnung an und für sich, das heißt ohne künstliche Beimischung inerter Gase, eine Flamme zu entleuchten vermag, bewies etwas später Wartha<sup>4)</sup>, indem er eine Kerzenflamme unter die Glocke einer Luftpumpe brachte und das Leuchten bei einem Drucke von 90 mm aufhören sah. Die Flamme hatte sich dabei ganz vom Dochte abgeschieden. Die Erklärung des Phänomens suchte er in einer Erhöhung der Dissoziationstemperatur bei erniedrigtem Drucke.

Während also einige Autoren die Entleuchtung vorzugsweise als eine Folge der

---

<sup>1)</sup> Knapp, Journ. f. prakt. Chem. [2] 1, S. 428 (1870).

<sup>2)</sup> Stein, Polyt. Centr. 28, S. 302. — J. f. pr. Chem. [2] 9, S. 180 (1874).

<sup>3)</sup> Blochmann, Ann. d. Chem. 168, S. 338 (1873).

<sup>4)</sup> Wartha, J. pr. Chem. [2] 14, S. 84 (1876).

Verdünnung betrachteten, stellte Wibel<sup>1)</sup> eine schroff entgegengesetzte Theorie auf, wonach einzig und allein die bei dem Eintritt des indifferenten Gases in die Flamme stattfindende Wärmebindung als Entleuchtungsursache anzusehen sei. Zu dieser Ansicht gelangte Wibel durch die Beobachtung, daß alle mittelst Beimischung fremder Gase entleuchteten Flammen wieder leuchtend wurden, wenn man die Brenneröhre, aus welcher die Ausströmung erfolgte, bis zum Glühen erhitzte. Die Verdünnung mußte in diesem Falle größer werden, und trotzdem trat das Leuchten ein.

Von Heumann<sup>2)</sup> wurde die Versuchsanordnung Wibel's kritisirt; bei einer Wiederholung der Versuche unter einwurfsfreien Bedingungen stellte sich indessen dasselbe Resultat heraus. Heumann bestritt aber die allgemeine Schlußfolgerung, daß nun auch jeder Entleuchtungsfall, selbst beim gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner, einer Temperaturerniedrigung zuzuschreiben sei; denn die Temperatur der Bunsen'schen Flamme ist erfahrungsgemäß höher als die der nicht entleuchteten Flamme, und falls man die Entleuchtung durch Beimischung von Kohlenoxyd veranlaßt, darf man doch nicht annehmen, daß dadurch die Temperatur erniedrigt werde.

Einige weitere Versuche führten Heumann zu der Ansicht, daß das Entleuchten kohlenwasserstoffhaltiger Flammen durch Zuführung von anderen Gasen außer auf der abkühlenden Wirkung gleichzeitig auch auf einer Verdünnung der Flammengase beruhe. In einigen Fällen kommt eine energische Oxydation des lichtgebenden Stoffs als Ursache dazu. Das Wiederaufleuchten entleuchteter Flammen bei dem Erhitzen des Brennerrohrs glaubt er folgendermaßen erklären zu können: „Ein aus Leuchtgas und indifferenten Gasarten oder Luft hergestelltes, blau brennendes Gasgemisch bedarf einer höheren Flammentemperatur, um leuchtend zu brennen, als diejenige ist, welche die leuchtende, unverdünnte Flamme besitzt.“<sup>3)</sup>

Offenbar ist dies aber nicht eine Erklärung, sondern eine Formulirung beobachteter Thatsachen, und obgleich also die bis jetzt erwähnten Untersuchungen werthvolle Beiträge geliefert haben zur Erkenntniß der Bedingungen, an welche das Leuchten kohlenstoffhaltiger Flammen gebunden ist, so entziehen sich doch noch immer die dabei stattfindenden molekulären Vorgänge einer genauen Vorstellung.

Eine zweite Abhandlung Heumann's<sup>4)</sup> war der Frage gewidmet, wo der dunkle Zwischenraum zwischen Flamme und Brenner herrühre. Blochmann's Ansichten über diesen Punkt stellte er die Meinung gegenüber, daß nur die wärmeentziehende Wirkung des Brenners das Dichtanliegen der Flamme verhindere, indem jeder kalte Körper, irgendwo in die Flamme hineingehalten, um sich herum gleichsam ein Loch in den Verbrennungsraum reißt.

---

<sup>1)</sup> Wibel, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 8, S. 226 (1875).

<sup>2)</sup> Heumann, Ann. d. Chem. 181, S. 129—153 (1876).

<sup>3)</sup> Für den Fall, daß die Entleuchtung mittelst Luft hervorgebracht war, wurde von Blochmann bewiesen (Ann. d. Chem. 207, S. 167, 1881), daß Erhitzung des Brennerrohrs die Flammentemperatur nicht erhöhte, sondern herabsetzte. Ein Theil des Gases brennt nämlich schon innerhalb der glühenden Röhre auf Kosten der ganzen Menge beigemischten Sauerstoffs, und das in die Flamme tretende unverbrannte Leuchtgas ist demnach mit indifferenten Gasen verdünnt, also gerade wie bei den Knapp'schen Flammen.

<sup>4)</sup> Heumann, Ann. d. Chem. 182, S. 1—29 (1876).



Der bedeutend größere Abstand aber, welcher sich zwischen der Flamme eines unter starkem Druck ausströmenden Gases oder eines mit vielen indifferenten Luftarten gemischten brennbaren Dampfes und der Brennermündung zeigt, ist nach Heumann vorzugsweise dadurch bedingt, daß die Geschwindigkeit des Gasstroms in der Nähe der Brenneröffnung größer ist, als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung.

Da eine entleuchtete Flamme durch Erhitzung der Brenneröffnung leuchtend gemacht werden kann, lag die Vermuthung nahe, daß durch dieselbe Ursache die Lichtstärke einer schon leuchtenden Flamme sich steigern würde. Diese Voraussetzung fand Heumann durch den Versuch bestätigt<sup>1)</sup>: nicht nur die Lichtintensität eines bestimmten Theils, sondern auch die Ausdehnung des Leuchtmantels wird bedeutend vergrößert, wenn man den Brenner zum Glühen erhitzt.

Am Schluß seiner ausgedehnten Arbeit über die Eigenschaften der Flamme gab Heumann noch weitere Beweise für das wirkliche Vorhandensein festen Kohlenstoffs in den Kohlenwasserstoffflammen<sup>2)</sup>. Chlor und Brom haben bekanntlich die Eigenschaft, Kohlenwasserstoffe ihres Wasserstoffs zu berauben, ohne daß dazu eine besonders hohe Temperatur erforderlich sei. Wird nun in den unteren, dunklen Theil einer Leuchtf Flamme eine Röhre hineingeführt, aus welcher Chlorgas austritt, so leuchtet die Flamme sofort bedeutend heller und der Leuchtmantel zieht sich bis zu dem Punkte nach dem Brenner hin zurück, an welchem das Chlor in die Flamme gelangt.

Mit Bromdampf gelingt der Verruch ebenfalls ganz gut.

Hieraus ergibt sich also ein neuer Beweis dafür, daß freier Kohlenstoff das Leuchten veranlaßt.

Wenn der Rußansatz, welcher sich auf einem in die Flamme gehaltenen Stäbchen bildet, durch eine Art Kondensation leuchtender Dämpfe hervorgebracht wurde, so müßte er sich gleichmäßig über die ganze Oberfläche ausgebreitet zeigen; dies ist aber nicht der Fall: nur die untere Fläche eines Porzellanstäbchens wird stark berußt. Heumann schließt daraus, daß der Kohlenstoff in Form fester Partikelchen in der Flamme vorhanden ist, welche durch den aufsteigenden Gasstrom gegen die Fläche geschleudert werden. Stellt man zwei kleine, horizontal und entgegengesetzt gerichtete Gasflammen mit einander in Berührung, so vereinigen sich die Kohlentheilchen zu größeren Agglomeraten, welche den Anblick hellleuchtender isolirter Punkte gewähren.

Soret<sup>3)</sup> machte die Beobachtung, daß Sonnenstrahlen, wenn genügend konzentriert, wie von dem Rauche so auch von dem leuchtenden Theile der Kohlenwasserstoffflammen diffus reflektirt wurden und nach der Reflexion polarisirt waren. Anleitung zu dieser Publikation hatte eine kurz zuvor erschienene Abhandlung von Hirn gegeben<sup>4)</sup>, worin gerade die Abwesenheit aller Polarisation in dem von der Hohofenflamme, der Kohlenwasserstoff- und der Phosphorflamme reflektirten Lichte behauptet wurde. Hirn geht von der Voraussetzung aus, daß alle diese Flammen ihre Leuchtkraft suspendirten, festen Theilchen verdanken, und schließt deshalb, das Fehlen des polarisirten Lichtes

---

<sup>1)</sup> Heumann, Ann. d. Chem. 183, S. 125 (1876).

<sup>2)</sup> Heumann, Ann. d. Chem. 184, S. 206–254 (1877).

<sup>3)</sup> Soret, Biblioth. univers. Arch. des sciences, XLVIII, p. 231–241; L, p. 243–247 (1874).

<sup>4)</sup> Hirn, Ann. d. chim. phys. [4] XXX, p. 319–351 (1873).

und die von ihm ebenfalls beobachtete vollkommene Durchsichtigkeit dieser Flammen haben darin ihren Grund, daß die festen Partikel in der Weißglühhitze ihre optischen Eigenschaften durchaus ändern: sie seien vollkommen diaphan und diatherman geworden und haben ihr Reflexionsvermögen eingebüßt.

Auch Heumann gelang es nicht, in dem von Flammen reflektirten Lichte eine Spur von Polarisation zu entdecken; sogar nicht, wenn die Flamme künstlich mit festen Partikeln beladen war. Er bewies aber die Unzulässigkeit der Annahme Hirn's, indem er durch mehrere Versuche bestätigt fand, daß alle Flammen, welche notorisch feste Theilchen enthalten, in gewissem Grade undurchsichtig sind, weil sie im Sonnenlicht auf einen weißen Papierschirm einen charakteristischen Schatten hervorrufen und nicht nur Schlieren, wie es Hirn behauptete. Keinen Schatten warfen die Flammen von Kohlenoxyd, Schwefel, Selenium, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Arsen, Antimonchlorid, Phosphor und Phosphorwasserstoff, deren Verbrennungsprodukte bekanntlich bei der Flammentemperatur flüchtig sind; einen deutlichen Schatten aber lieferten die Flammen von Zink, Magnesium, Siliciumwasserstoff und auch die Wasserstofflampe, wenn sie mittelst Chromoxyd, Osmiumsäure, Platinchlorid, Eisen- oder Kupferchlorid leuchtend gemacht worden war. Da nun die leuchtenden Kohlenwasserstofflammen ebenfalls einen sehr markirten Schatten werfen, ist die Anwesenheit fester Kohlenstofftheilchen in jenen Flammen hierdurch wohl außer Zweifel gesetzt.

Zu einem ähnlichen Schlusse war um dieselbe Zeit auf Grund seiner Versuche über die Reflexion konzentrirter Sonnenstrahlen an verschiedenen Flammen auch Mees<sup>1)</sup> gelangt.

Dieser holländische Forscher fand das Ergebniss der Versuche Soret's, daß stark konzentrirte Sonnenstrahlen an dem leuchtenden Theile aller Kohlenwasserstofflammen unter vollständiger Polarisation reflektirt werden, durch eigene Beobachtungen bestätigt und experimentirte in gleicher Weise mit Flammen von Schwefel, Phosphor, Magnesium, Kohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff und Alkohol in Luft, Phosphor und Arsenik in Sauerstoff, und mit einer durch Lithium, Sodium oder Rubidium stark gefärbten Wasserstofflampe.

Keine dieser Flammen zeigte eine Spur von Reflexionsvermögen, wohl aber der über einigen derselben aufsteigende Rauch und ebenfalls das Innere einer Antimonwasserstofflampe, in der sich festes Antimon in fein zertheiltem Zustande vorfinden sollte. Im letzterwähnten Falle verschwand das reflektirte Licht, wenn der Brenner erhitzt und so das Antimon über seiner Verflüchtigungstemperatur erhalten wurde, während hingegen Abkühlung des Brenners das Zurückwerfungsvermögen steigerte. Diese Versuche beweisen also, daß die Reflexion des Sonnenlichtes an der Gegenwart fester Partikelchen gebunden ist, und gereichen somit der Davy'schen Hypothese zur mächtigen Stütze.

Einen ebenfalls merkwürdigen Beitrag zur Erkenntniss der Natur dieser leuchtenden Flammenmaterie verdanken wir den Versuchen Burch's über die Reflexion des Sonnen-

---

<sup>1)</sup> Mees, Versl. en Meded. der K. Acad. v. Wet. [2] X, p. 46—75 (1877)

Julius, Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase.

lichtes an der Kerzenflamme<sup>1)</sup>. Wenn die Sonnenstrahlen mittelst einer Linse auf die Flamme konzentriert wurden, erschien ein heller, blauweißer Fleck, welcher den Eindruck einer Fluoreszenzerscheinung machte, dessen Spektrum aber, im Gegensatz zu dem des Fluoreszenzlichtes, die Fraunhofer'schen Linien deutlich zeigte. Es war also reflektirtes Licht. In einer zur Achse des Strahlenbündels senkrechten Richtung durch ein Nicol'sches Prisma betrachtet, verschwand der Fleck vollkommen, wenn die Polarisations-ebene gleichfalls senkrecht zur Achse des einfallenden Strahlenbündels war. Die Flammenmaterie verhält sich somit ganz analog den feinertheilten Nebelpräzipitaten, welche Tyndall bei seinen geistreichen Experimenten zur Erklärung des Himmelblaus erzeugte. In dem unteren Theil des Leuchtmantels werden nur die brechbareren Sonnenstrahlen reflektirt: das Spektrum reicht vom Violett bis zum Grün; höher in der Flamme kommen Gelb und Roth hinzu. Es wird hierdurch in eleganter Weise dargethan, daß der Kohlenstoff beim Aufsteigen in die Flamme sich allmählich zu größeren Partikeln anhäuft.

Vor Beendigung dieses Abschnitts will ich nur noch einiger Versuche Frankland's und Wright's Erwähnung thun, welche das Leuchtvermögen einiger Kohlenwasserstoffe und den Einfluß verbrennlicher und unverbrennlicher Verdünnungsgase auf dasselbe zu ermitteln beabsichtigten.

In Jahre 1878 publizirten Frankland und Thorne<sup>2)</sup> die Resultate ihrer Untersuchung über das Leuchtvermögen des Benzols, wenn nichtleuchtend brennbare Gase demselben beigemischt sind. Größeres praktisches Interesse erregen die Arbeiten P. F. Frankland's<sup>3)</sup> über den Einfluß nichtleuchtend brennbarer und unverbrennlicher Verdünnungsmittel auf das Leuchtvermögen des Aethylens, indem das Steinkohlengas hauptsächlich dem Aethylen und dessen Analogen seine Leuchtkraft verdankt.

Es stellte sich heraus, daß reines Aethylen bei einem Konsum von 5 Kubikfuß pro Stunde aus einem Referee's Argandbrenner brennend eine Lichtstärke von 68,5 Kerzen erzeugt. Wird dem Aethylen Kohlenoxyd, Wasserstoff oder Grubengas zugefügt, so leuchtet das Gemisch beim gleichen Konsum von 5 Kubikfuß pro Stunde immer weniger hell als reines Aethylen. Wenn mehr als 60% Aethylen vorhanden sind, macht die Natur des Verdünnungsmittels nur wenig Unterschied; ist aber der Aethylengehalt bedeutend niedriger, so zeigt sich die Leuchtkraft entschieden am größten, wenn das Verdünnungsmittel Grubengas ist.

Frankland hat ferner aus seinen Versuchen das Leuchtvermögen der Gemische berechnet, wenn so viel davon pro Stunde verbrannte, daß immer 5 Kubikfuß Aethylen konsumirt wurden. Die so erhaltenen Zahlen für den Leuchtwert<sup>4)</sup> des Aethylens erreichten bei der Verdünnung mit Kohlenoxyd und mit Wasserstoff gewisse Maximalwerthe, 70 und 80 Kerzen, wenn der Prozentgehalt des Aethylens 50 resp. 30 betrug und sanken bis auf Null herab für Gemische mit 20 resp. 10% Aethylen. Verdünnung mit

---

<sup>1)</sup> Burch, Nature XXXI, p. 272—275 (1885). Burch scheint die Mees'sche Arbeit nicht gekannt zu haben.

<sup>2)</sup> Frankland u. Thorne, J. Chem. Soc. 33, p. 89 (1878).

<sup>3)</sup> P. F. Frankland, J. Chem. Soc. 45, p. 30—40 u. p. 227—237 (1884).

<sup>4)</sup> „intrinsic luminosity“.

Grubengas hingegen steigert den Leuchtwerth des Aethylens fortwährend und immer mehr, so daß derselbe, wenn noch nur 10% Aethylen sich im Gemisch vorfinden, auf 170 bis 180 Kerzen gestiegen ist.

Gemische von Aethylen mit den unverbrennlichen Verdünnungsmitteln, Kohlensäure, Stickstoff, Wasserdampf und atmosphärischer Luft, leuchten ebenfalls schwächer als reines Aethylen. Im Gegensatz zu dem Verhalten der brennbaren Verdünnungsgase verursachen aber Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdampf auch eine stetige Verminderung des Leuchtwerthes des Aethylens in den Gemischen. Atmosphärische Luft beeinflusst den Leuchtwerth nur wenig, solange mehr als 50% Aethylen vorhanden sind; bei niedrigerem Aethylengehalt sinkt er schnell und wird Null für etwa 22%. — Gemische von Aethylen mit so wenig Sauerstoff, daß sie nicht explosirbar sind, leuchten heller als reines Aethylen, indem der Leuchtwerth dieses Gases dabei stark zunimmt.

Das Beleuchtungsvermögen des Methans ist von Wright<sup>1)</sup> untersucht worden. Er fand, daß dieses Gas, wenn es mit wenig Luft verbrennt, eine ziemlich helle Flamme erzeugt. Wie schon früher E. Frankland<sup>2)</sup> zeigte, brennt das Grubengas auch mit leuchtender Flamme, wenn es zuvor, mit der zur Verbrennung erforderlichen Quantität Luft gemischt, auf 300° erwärmt worden war<sup>3)</sup>.

P. F. Frankland verglich in einer späteren Arbeit die Beleuchtungsvermögen verschiedener Kohlenwasserstoffe mit einander<sup>4)</sup>. Die folgenden Glieder der Methanreihe, das Aethan  $C_2H_6$  und das Propan  $C_3H_8$ , geben bei einem Konsum von 5 Kubikfuß pro Stunde einen Lichteffekt von resp. 35 und 53,9 Kerzen; also zeigt sich eine immer größere Lichtstärke bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt. Die Leuchtkraft ist aber nicht nur abhängig von der Anzahl Kohlenstoffatome in der Volumeinheit, denn für Aethylen  $C_2H_4$ , welches ebenso viel Kohlenstoff im Molekül enthält als Aethan, ist sie 68,5 Kerzen. Es ergiebt sich vielmehr, daß das Beleuchtungsvermögen steigt mit der Proportion des Kohlenstoffs dem Wasserstoff gegenüber. Die Lichtstärke der Benzolflamme ist demgemäß nicht etwa drei-, sondern sechsmal so groß als die der Aethylenflamme.

#### b) Die Chemie der Flamme und die Flammenwärme.

Wir haben uns bis jetzt hauptsächlich mit einer Diskussion solcher Untersuchungen beschäftigt, welche darauf hingerichtet waren, die Ursachen des Leuchtens brennender Gase und die dazu erforderlichen Bedingungen näher zu erörtern; es bleibt uns also übrig, die Flamme als Wärmequelle zu betrachten.

Ebenso wie die Lichtentwicklung in verschiedenen Theilen der Flamme ganz verschieden ist, wechselt auch die Wärmeproduktion von Stelle zu Stelle. Sie wird

<sup>1)</sup> Wright, J. Chem. Soc. 1885 p. 200—202.

<sup>2)</sup> Frankland, J. of Gas-lightning 1867.

<sup>3)</sup> Die Vorerwärmung von Gas und Luft — jedoch ungemischt — zur Steigerung der Leuchtkraft ist bekanntlich neuerdings mit ausgezeichnetem Erfolg bei den Siemens'schen Regenerativlampen zur Anwendung gekommen.

<sup>4)</sup> P. F. Frankland, J. Chem. Soc. 1885 p. 235—240.

ganz beherrscht durch die Art und Weise, in welcher die chemischen Reaktionen über die Flamme vertheilt sind; die Gesamtwärme aber ist nur abhängig von der Zusammensetzung des Gases vor der Verbrennung und unterscheidet sich darin von der Gesamtleuchtkraft, welche für ein bestimmtes Gas nach Umständen sehr verschieden sein kann.

Auf die kalorimetrischen Bestimmungen der Verbrennungswärme, aus welcher sich die von der Flamme in der Zeiteinheit entwickelte Wärmequantität leicht berechnet, brauchen wir nicht näher einzugehen; nur die Untersuchungen über den Verlauf der chemischen Prozesse und über die Temperatur an verschiedenen Orten der Flamme werden uns hier beschäftigen, da die theoretische Frage, auf welche Weise die Wärme zum Vorschein kommt und wie sie vielleicht den Vorgang der Verbrennung beeinflusst, enge damit zusammenhängt.

Die ersten ausführlichen Flammenanalysen verdanken wir Hilgard<sup>1)</sup>, der die Kerzenflamme und Landolt<sup>2)</sup>, der die Leuchtgasflamme einer chemischen Prüfung unterwarf. Beide wandten eine von unten eingeführte Röhre an, durch welche die Gase aus dem Flammeninnern in die Sammelröhren gesaugt wurden, eine Modifikation der Methode, welche Bunsen zur Gewinnung der Hohofengase benutzt hat und bestimmten den Gehalt an  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  in verschiedenen Höhen über dem Docht resp. Brennerrand. Die Anwendung der Methode beschränkte sich aber auf den inneren dunklen Kegel; dieselbe gestattete nicht, den Verbrennungsprozess bis in den Leuchtmantel und darüber hinaus zu verfolgen. Außerdem geben uns die von den genannten Forschern erhaltenen Zahlen kein richtiges Bild von dem Verlauf der Verbrennung, denn diese geht, wie Kersten treffend bemerkt<sup>3)</sup>, von außen nach innen vor sich und nicht im Innern von unten nach oben, wie dies z. B. bei Flammen explosiver Gemische der Fall ist.

Die Flamme eines solchen Gemisches wurde u. A. von Deville analysirt<sup>4)</sup>. Aus einer Oeffnung von 5 qmm Durchschnitt strömte ein Gemenge von Kohlenoxyd mit der zur Oxydation erforderlichen Quantität Sauerstoff unter einem Drucke von 10 bis 18 mm. Durch die 70 bis 100 mm hohe Flamme wurde in horizontaler Richtung eine dünnwandige silberne Röhre von 1 cm Durchmesser geführt mit einer sehr kleinen, nach unten gekehrten Oeffnung, welche gerade in die Achse der Flamme gebracht wurde. Ein Strom kalten Wassers durchfloss die Röhre und eine vertikal nach unten gebogene Verlängerung derselben mit einer solchen Geschwindigkeit, daß eben durch das kleine Loch die Gase hineingesaugt und mitgerissen wurden. Deville fing nun dieselben auf und leitete sie durch Kalilauge, wo sie ihres ganzen Kohlensäuregehalts beraubt wurden, um sie nachher der Analyse zu unterwerfen. Wenn dem ursprünglichen Gasgemische 1 bis 2% Stickstoff beigefügt waren, konnte man aus der bei der Analyse gefundenen Stickstoffmenge die totale Quantität eingesaugten Gases beurtheilen und aus dem Gehalt an Kohlenoxyd und Sauerstoff die nicht zur Verbindung gelangte Menge ermitteln.

<sup>1)</sup> Hilgard, Ann. Chem. Pharm. 92 p. 129 (1854).

<sup>2)</sup> Landolt, Habilitationsschrift, Breslau 1856; Pogg. Ann. XCIX p. 389.

<sup>3)</sup> J. pr. Chem. 84, S. 301 (1861).

<sup>4)</sup> Sainte-Claire Deville, Leçons sur la dissociation, p. 45.

Letztere mußte aber, wie von Debray bemerkt wurde, bei dieser Rechnungsweise zu klein gefunden werden, indem der mitgeführte Stickstoff zum Theil aus der Atmosphäre in die Flamme hineingedrungen war, also die Quantität des eingesaugten Gemisches zu hoch geschätzt wurde. Eine relative Bedeutung ist indessen den erhaltenen Zahlen nicht abzusprechen.

Bei einer Flammenhöhe von 67 bis 70 mm fand Deville:

Vertikaler Abstand über der Brennermündung	Zusammensetzung des aufgesammelten Gasgemisches			Andeutung der Temperatur an der betreffenden Stelle
	CO	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
67 mm	0,2 %	21,3 %	78,5 %	Schmelzpunkt des Silbers.
54 mm	6,2	28,1	65,7	„ „ Goldes.
44 mm	10,0	20,0	70,0	Platin fast weißglühend.
28 mm	19,4	26,5	54,1	„ hellweiß.
15 mm	40,0	32,9	27,1	Das Platin fängt an zu schmelzen.
12 mm	47,0	36,0	17,0	Das Platin schmilzt.
10 mm, ein wenig oberhalb des inneren Kegels	55,3	35,3	9,4	Das Platin schmilzt unter Funken- sprühen.
an der Brennermündung	64,4	33,3	2,3	

Das Vorhandensein einer um so größeren Menge unverbundener Gase, als die Temperatur der betreffenden Stelle eine höhere war, schrieb nun Deville der Dissoziation zu. Jeder bestimmten Temperatur entspricht nämlich eine gewisse Dissoziationsspannung und somit eine gewisse Proportion nothwendig unverbundenen Gases. Hierdurch erklärt sich die Thatsache, daß niemals die theoretische Verbrennungstemperatur erreicht werden kann, welche in der Voraussetzung berechnet ist, daß alles Gas zugleich in Verbindung tritt und die entwickelte Wärme sich unmittelbar und gleichmäßig über die Verbrennungsprodukte nebst eventuellen Beimischungen vertheilt.

Vielleicht der erste Versuch, die wirkliche Verbrennungstemperatur eines Gases in Zahlen auszudrücken, rührt von Davy her<sup>1)</sup>. Cyan und Sauerstoff im Verhältniß von 1:2 wurden in einer gebogenen, an einem Ende offenen Röhre, welche zum größten Theil mit Wasser gefüllt war, mittelst des elektrischen Funkens verpufft. Die Menge ausgeschleuderten Wassers zeigte, daß eine Ausdehnung von fünfzehnmal dem ursprünglichen Volum stattgefunden hatte. Hieraus würde sich eine Temperatur von mehr als 5000° F. (2760° C.) ergeben; Davy bemerkte jedoch, daß die wahre Temperatur aller Wahrscheinlichkeit nach viel höher liege; denn es muß durch die Berührung mit der Röhre und dem Wasser Wärme verloren gegangen sein.

Dasselbe Ziel — die Bestimmung der Verbrennungstemperatur — suchte Bunsen in etwas abweichender Weise zu erreichen<sup>2)</sup>. Auch er bediente sich explosirender Gemische, maß aber nicht die eintretende Volumvergrößerung bei konstantem

<sup>1)</sup> Davy, Phil. Trans. 1817 p. 67.

<sup>2)</sup> Bunsen, Pogg. Ann. CXXXI S. 161 (1867).

Drucke, sondern die Druckzunahme bei gleichbleibendem Volum. Das Gemenge wurde in einem Explosionsgefäß von sehr dickem Glase, welches mittels einer aufgeschliffenen Platte luftdicht verschlossen war, der Einwirkung eines kräftigen Induktionsfunken ausgesetzt. Zu diesem Zwecke waren durch den Boden und die Deckplatte des Gefäßes Elektroden hindurchgeführt, so daß die Entladung den Cylinder in seiner ganzen Länge durchschlagen mußte. Auf der Deckplatte lastete der Vorsprung eines Hebelarms, auf dessen Eintheilung ein Gewichtstück verschiebbar war, um den Druck des Verschlusses beliebig variiren und messen zu können. War derselbe größer als die Explosionsspannung, so verbrannte das Gas mit unerheblichem Knall, im entgegengesetzten Fall erfolgte eine heftige Explosion. Durch wenige Versuche ließen sich die Druckgrenzen, bei welchen die eine oder die andere Erscheinung eintrat, einander so nahe rücken, daß man das Mittel aus diesen beiden Werthen als die Explosionsspannung zu betrachten berechtigt war.

In dieser Weise untersuchte Bunsen Kohlenoxydknallgas und Wasserstoffknallgas mit und ohne Beimischung von überschüssigem Kohlenoxyd, Sauerstoff oder von Stickstoff. Es wurde aus den Versuchen abgeleitet, daß im richtigen Verhältnisse von CO und O<sub>2</sub> gemischtes Knallgas bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefäße sich von 0° C. auf 3033° C. erhitzt; daß Wasserstoffknallgas unter gleichen Umständen die Temperatur 2844° C. erreicht; daß CO und H<sub>2</sub>, mit der zu ihrer vollständigen Verbrennung erforderlichen Quantität atmosphärischer Luft gemischt, bei der Explosion eine Temperaturerhöhung von 1997° C. resp. 2024° C. geben, und endlich, daß von den reinen Knallgasen im Augenblicke des Temperaturmaximums (3033° bis 2558°) nur  $\frac{1}{3}$  verbrennt, während die übrigen  $\frac{2}{3}$  dissoziiert bleiben, daß dagegen von den mit 0,686 bis 3,163 Vol. indifferenter Gase verdünnten Knallgasen bei Temperaturen, welche zwischen 2471° und 1146° schwanken, nur die Hälfte sich der Verbindung fähig zeigt.

Aus den letztgenannten Verhältnissen würde hervorgehen, daß die Dissoziationsspannung sich sprungweise ändert, wenn die Temperatur kontinuierlich fortschreitet. Horstmann hat aber gezeigt, daß bei Anwendung vollkommen trockener Gase dem nicht so ist, und aus späteren Versuchen Bunsen's, in welchen einige den früheren Experimenten anhaftende Fehlerquellen vermieden wurden, ergab sich wirklich ein stetiges Wachsen der Menge unverbundenen Gases mit der Temperatur.

Seinen Rechnungen legte Bunsen die Voraussetzung zu Grunde, daß die entwickelte Wärme sich gleichmäßig über das ganze Gemisch vertheile und daß eine vollständige Temperatúrausgleichung innerhalb des Explosionsgefäßes stattgefunden habe, ehe die Deckplatte gehoben wird. Auf die Zulässigkeit dieser Annahme werde ich nach Mittheilung meiner eigenen Versuche zurückkommen.

Dem Wunsche, die chemischen Vorgänge im Innern der Flamme ihrer Reihenfolge nach näher kennen zu lernen, verdanken noch folgende Arbeiten ihr Dasein.

Mit einer quantitativen Analyse im dunklen Kegel der nichtleuchtenden Gasflamme hat sich Lunge beschäftigt<sup>1)</sup>. Er fand, daß in jenem Raume keine Verbrennung stattfindet und daß bei der Flamme des von ihm benutzten Brenners dem Gase

<sup>1)</sup> Lunge, Ann. Chem. Pharm 112, S. 205 (1859).

von innen fast genau ein Drittel der Luft zugeführt wird, welche zur Verbrennung desselben erforderlich ist.

Die verschiedenen Stadien des Verbrennungsprozesses bei der gerade entleuchteten Flamme des Bunsen'schen Brenners sind mit großer Sorgfalt von Blochmann untersucht worden<sup>1)</sup>. Mittels einer engen Platinröhre wurden die Gase aus der Flamme oder ihrer Umgebung aufgesaugt und nach Bunsen's gasometrischen Methoden analysirt. Die Höhe der Flamme betrug immer 120 mm, der Gasdruck 12 mm. Es wurden nun zuerst die Gase der Flammenatmosphäre, 10 mm seitlich von der Brennermündung, in vertikalen Abständen von 10 zu 10 mm auf ihren Wasserdampf- und Kohlensäuregehalt geprüft. Hernach aspirirte Blochmann die Gase der Flammenperipherie, ebenfalls von 10 zu 10 mm und unterwarf dieselben einer Prüfung auf ihren Gehalt an  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ; endlich sammelte er auch die Gase aus dem Innern der Flamme in vertikalen Abständen von der Brennermündung von 25, 50 und 75 mm. (Die Spitze des inneren Kegelmantels schwankte zwischen 55 und 60 mm oberhalb der Brenneröffnung.) Da die Gase der letzten Versuchsreihe zum Theil unverbrannt waren, wurde von diesen eine vollständige Analyse ausgeführt. Als Resultate ergaben sich kurz folgende Verhältnisse.

In der Flammenatmosphäre zeigen die gefundenen Werthe für die Volumprocente der Kohlensäure und des Wasserdampfes fast genaue Uebereinstimmung in Zu- und Abnahme. Beide erreichen ein Maximum von 1,87 % resp. 3,71 % in einer Höhe von 80 mm.

Aus der zweiten Versuchsreihe (Flammenperipherie) geht hervor, daß eine gleichmäßige Verbrennung des Leuchtgases in der Flamme des Bunsen'schen Brenners nicht stattfindet. Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt zeigt mit der Höhe über dem Brenner im Allgemeinen eine Zunahme (von 0 bis 7%); der Wassergehalt aber bei 20 mm ein Maximum (14,95 %) und nachher eine Abnahme (bis 11%).

Im inneren dunkeln Kegel findet keine Verbrennung statt; der Gehalt an Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Wasserstoff nimmt dennoch ab, indem  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}$  hineindiffundiren. Jenseits des inneren Kegelmantels, in welchem eine theilweise Verbrennung vor sich geht, soweit es die beschränkte Menge des beigemischten Sauerstoffs erlaubt, findet sich hauptsächlich Stickstoff, kein Sauerstoff, viel Kohlensäure und Wasserdampf und nur noch 6% brennbare Gase, welche überwiegend aus Wasserstoff und Kohlenoxyd bestehen, mit einer geringen Menge Grubengas. Im inneren Kegelmantel sind also die schweren Kohlenwasserstoffe vollkommen zersetzt und der Sauerstoff ist vorzugsweise an den Kohlenstoff getreten, mit diesem Kohlenoxyd bildend.

In Widerspruch mit Kersten's Anschauung fand Blochmann, daß eher Wasserstoff als Kohlenstoff in der Flamme oxydirt wurde; er schrieb dies aber nicht chemischen, sondern rein physikalischen Ursachen zu, indem der Wasserstoff mit größerer Geschwindigkeit als die Kohlenwasserstoffe aufsteige und diffundire.

Den unterschiedenen Phasen des Flammenprozesses entsprechen im Allgemeinen verschiedene Temperaturen, wie das z. B. aus den schon angeführten Versuchen Deville's mit der Kohlenoxydgasflamme ersichtlich ist. Jene hohen Temperaturen direkt zu be-

---

<sup>1)</sup> Blochmann, Ann. Chem. Pharm. 168, S. 295—358 (1873).



stimmen, ist aber keine leichte Aufgabe. Becquerel<sup>1)</sup> hat in dieser Richtung einen Versuch gemacht und zwar durch Einsenken eines aus dünnen Drähten von Platin und Palladium bestehenden Thermoelementes an die betreffende Stelle. Bis 300° C. zeigte sich bei diesen Metallen die elektromotorische Kraft dem Temperaturunterschied der Verbindungsstellen proportional. In der Voraussetzung, daß bei höheren Temperaturen sich dieses Verhältniß nicht änderte, erhielt er bei einer kleinen Oelflamme: obere Grenze des blauen Kelches 1350°, leuchtende Hülle 1080°, innerer dunkler Raum 780° C.

Weitere Bestimmungen rühren von Rossetti<sup>2)</sup> her. Derselbe bediente sich eines Thermometers aus  $\frac{3}{16}$  mm dicken Eisen- und Platindraht. Die Gradnirung geschah, indem das Thermometer mit einem auf verschiedene hohe Temperaturen erhitzten Kupfercylinder in Berührung gebracht und der Galvanometeraussschlag notirt wurde; die jedesmalige Temperatur des Cylinders wurde unmittelbar darauf kalorimetrisch bestimmt. Es ergab sich, daß bei der Bunsen'schen Flamme in der nämlichen konischen Schicht die Temperatur überall nahezu konstant ist (ausgenommen innerhalb des dunklen Kerns); dieselbe betrug für die äußere Zone 1350°, für die violette Zone 1250°, für die blaue Zone 1200° C. Wurden 2 Vol. Leuchtgas mit 3 Vol. Kohlensäure gemischt, so sank die Temperatur der Flamme auf 1000° herab; bei einem Gemisch aus 1 Vol. Gas mit 3 CO<sub>2</sub> war sie nur noch 780°. Luft und Stickstoff erniedrigten ebenfalls die Temperatur. Bei der Stearinkerze liegen die Flammentemperaturen zwischen 640° und 940°; bei der Locatelli'schen Lampe zwischen 575° und 920°; bei der Petroleumlampe zwischen 780° und 1030° und für die Alkoholflamme erreicht sie höchstens den Werth von 1180° C. — In der blaßblauen äußeren Schicht der leuchtenden Gasflamme eines Fächerbrenners war die Temperatur 1300°, in dem leuchtenden Theile ungefähr 1150°.<sup>3)</sup>

Eine Bestätigung des letzterwähnten Resultates läßt sich meiner Meinung nach auf ganz anderem Wege aus einer späteren Arbeit Rossetti's „über das thermische Absorptions- und Strahlungsvermögen der Flammen“<sup>4)</sup> herleiten, wie sich gleich herausstellen wird. Hinter einem metallenen Doppelschirm mit einer kreisrunden Oeffnung von 1 cm Durchmesser wurden fächerförmige Gasflammen von bekannter Dicke in solcher Weise aufgestellt, daß sie durch die Oeffnung auf eine in konstanter Entfernung vor dem Schirme befindliche Thermosäule strahlten. Bei dieser Anordnung war der Abstand zwischen Diaphragma und Flamme ohne Einfluß auf die Erwärmung der Thermosäule, wenn nur die aus jedem Punkte der Säule durch die Oeffnung hindurch erblickten Theile der Flamme von möglichst gleicher Beschaffenheit waren. Rossetti stellte nun zwei Flachbrenner hinter einander. Die Flammen strahlten jede für sich ungefähr die gleiche Wärmemenge durch die Oeffnung zur Thermosäule; ihre Gesamtstrahlung war jedoch immer kleiner als die Summe der Einzelstrahlungen, so daß offenbar die Wärmestrahlen der hinteren Flamme zum Theil von der vorderen Flamme absorbiert wurden.

Als Mittel aus mehreren Versuchen ergab sich, daß eine Bunsen'sche Flamme von 1 cm Dicke von der Strahlung einer gleichen Flamme 13% oder 0,13 absorbierte,

<sup>1)</sup> Becquerel, *Traité de l'Electr.* IV. 3.

<sup>2)</sup> Rossetti, *Gazz. Ch. It.* VII p. 422—429; *Beibl. Wied. Ann.* I S. 615; II S. 333.

<sup>3)</sup> Rossetti, Vol III degli *Atti del R. Ist. ven.* 1877.

<sup>4)</sup> Rossetti, *Atti della R. Acc. dei Lincei*, [3] IV p. 115—126 (1879).

also 0,87 hindurchließ. Die 0,4 cm dicke leuchtende Flamme eines Schlitzbrenners hielt von der Strahlung einer ähnlichen Flamme 0,057 zurück; mittelst einer einfachen Formel berechnete sich hieraus, daß das Absorptionsvermögen einer 1 cm dicken leuchtenden Flamme für die Wärmestrahlung einer ebensolchen Flamme gleichfalls durch die Zahl 0,19 à 0,135 ausgedrückt wurde. Mithin besitzen die leuchtende und die nicht leuchtende Gasflamme den gleichen Absorptionskoeffizient für Strahlengattungen, welche den von diesen Flammen emittirten ähnlich sind.

Die Intensität der Wärmestrahlung einer 1 cm dicken Bunsen'schen Flamme durch eine kreisförmige Oeffnung von 1 cm Durchmesser auf die 107,17 cm vor dem Schirme befindliche Thermosäule bezeichnete Rossetti (im Anschluß an seine frühere Arbeit über die Temperatur der Sonne) mit der Zahl 0,1882; es wurde dann die Strahlungsintensität der leuchtenden Flamme unter gleichen Umständen durch die Zahl 0,5985 ausgedrückt.

Die ausgestrahlte Wärmemenge wird natürlich größer bei zunehmender Dicke der Flamme, nähert sich aber einem Maximum, indem die Strahlen der tiefer gelegenen Schichten eine immer größere Flammenstrecke zu durchdringen haben und schließlich heraustreten, ohne die totale Intensität merklich zu vernehmen. Wie bald dieser Grenzwert eintritt, zeigt folgende Tabelle:

Dicke der Flamme in cm	Strahlungsintensität	
	leucht. Flamme	nichtl. Flamme
1	0,5985	0,1882
2	1,115	0,3519
8	3,023	0,9726
10	3,375	1,088
20	4,152	1,359
80	4,38436	1,4476
100	4,3844	1,4477
∞	4,3844	1,4477

Eine Gasflamme von 1 m Dicke ist demnach praktisch vollkommen adiatherman für die Strahlung einer Flamme gleicher Art; ihre Strahlungsintensität ist genau so groß, als wenn sie unendlich dick wäre. Für die leuchtende Flamme beträgt der Maximalwerth der Wärmestrahlung 4,3844, für die Bunsen'sche Flamme, deren Temperatur etwas höher ist, nur 1,4477. Selbstverständlich wurde bei der Berechnung vorausgesetzt, daß die mittlere Temperatur der Flamme unabhängig sei von ihrer Dicke.

Rossetti hat nun in seiner Arbeit über die Sonnentemperatur eine Formel aufgestellt und experimental begründet<sup>1)</sup>, welche die Strahlungsintensität einer vollkommen

<sup>1)</sup> Atti della R. Acc. dei Lincei [3] II p. 173—187 (1878). Die Konstanten der Formel sind abgeleitet aus Beobachtungen zwischen 0° und 300° C.; bis 800° C. fand sich dieselbe durch kalorimetrische Versuche bestätigt und Rossetti zeigte, daß für Temperaturen bis 2000° C. die berechneten Werthe der Wahrheit ziemlich nahe kommen müssen.

schwarzen Fläche (in casu des Lampenrußes) als Funktion der absoluten Temperatur auszudrücken beabsichtigt. Dieselbe lautet:

$$y = m T^2 (T - \vartheta) - n (T - \vartheta),$$

worin  $T$  die absolute Temperatur der strahlenden Fläche,  $\vartheta$  diejenige der Thermosäule und ihrer Umgebung darstellt, indem  $m$  und  $n$  von den Versuchsbedingungen abhängige Konstanten sind.

Stellt man in dieser Formel  $y = 4,3844$  und  $\vartheta = 273 + 15 = 288^\circ \text{ C.}$ , so berechnet er daraus  $T = 1461^\circ \text{ C.}$ , also

$$t = 1461 - 273 = 1188^\circ \text{ C.},$$

das heißt: wenn eine genügend dicke Schicht Lampenruß die gleiche Wärmemenge ausstrahlen soll wie eine unendlich (resp. 1 m) dicke Leuchtgasflamme, so muß ihre Temperatur  $1188^\circ \text{ C.}$  betragen. Wenn nun die Strahlung einer leuchtenden Flamme ausschließlich von den glühenden Kohlentheilchen herrührte, würde eine 1 m dicke Flamme in gewissem Sinne eine adiathermane glühende Rußschicht darstellen und müßte bei der gegebenen Strahlung also ebenfalls eine Temperatur von ungefähr  $1188^\circ \text{ C.}$  besitzen. Da nur ein kleiner Theil der Wärmestrahlung einer hellleuchtenden Gasflamme von glühenden Gasen, der hauptsächlichste aber wirklich von den Kohlentheilchen herrührt, so dürfte die Temperatur der Kohlentheilchen etwas niedriger als  $1188^\circ$  sein, damit dieselben mit den Gasen zusammen die in Rede stehende Strahlungsintensität hervorbringen. Der so resultirende Werth für die Flammentemperatur wird dem direkt gefundenen von  $1150^\circ$  wahrscheinlich ziemlich nahe kommen und dürfte somit als eine Bestätigung der von Rossetti erhaltenen Resultate gelten.

Ueerblicken wir die Ergebnisse der bis jetzt erwähnten Untersuchungen über die Natur der Flamme, so scheinen dieselben zu folgenden Schlüssen zu berechtigen:

Die Anwesenheit fester Kohlentheilchen in den Kohlenwasserstoffflammen kann als erwiesen betrachtet werden, und diesem freien Kohlenstoffe verdanken die Flammen ihre Leuchtkraft. Jede Ursache, welche das Auseinanderfallen der Kohlenwasserstoffe fördert oder die Temperatur der schon gebildeten Kohlentheilchen steigert, ohne die Verbrennung des Kohlenstoffes überwiegend zu beschleunigen, wird das Leuchtvermögen erhöhen, jede entgegengesetzt wirkende Ursache dasselbe beeinträchtigen. Von der Entleuchtung durch Beimischung indifferenter Gase ist indessen noch keine ganz einwurfsfreie Erklärung gegeben. Die Gegenwart fester Partikelchen ist jedoch keine nothwendige Bedingung für das Leuchten mit kontinuierlichem Lichte. Mehrere nur gasige Bestandtheile enthaltende Flammen senden schon unter gewöhnlichen Umständen ein helles, weißes Licht aus, andere können durch Erhöhung des Druckes zum Leuchten gebracht werden.

Im innern dunklen Kegel einer Flamme findet keine Verbrennung statt. Wenn das in die Flamme tretende Gas schon Sauerstoff oder ein anderes die Verbrennung bedingendes Gas beigemischt enthält, giebt es zwei Verbrennungszonen: die direkte Umgebung des dunklen Kegels, in welcher aller beigemischte Sauerstoff in Verbindung tritt und die Flammenperipherie, wo der atmosphärische Sauerstoff den Rest des brennbaren Gases oxydirt. Tritt hingegen kein die Verbrennung bedingendes Gas mit dem brennbaren Gase zusammen in die Flamme, so geht der Vereinigungsprozeß wahrschein-

lich nur in der Peripherie vor sich. Ob und wie weit Sauerstoff in das Innere der Flamme einzudringen vermag, haben uns die Versuche noch nicht gezeigt.

Was ferner die in verschiedenen Flammen und an den unterschiedenen Stellen einer nämlichen Flamme herrschenden Temperaturen anbetrifft, können wir bis jetzt nicht auf ganz zuverlässige Data hinweisen. Die direkten Bestimmungen der Flammentemperatur, welche darauf beruhen, daß man die Temperatur eines in der Flamme gehaltenen festen Körpers (eines Thermoelementes) ermittelt, müssen immer zu niedrige Werthe liefern, weil das Ausstrahlungsvermögen der festen Körper größer ist als dasjenige der Flamme selbst und erstere also zwar in einen stationären Zustand gerathen, jedoch niemals die Temperatur der Flammengase erreichen können. Außerdem werden verschiedene feste Körper an der nämlichen Stelle einer Flamme verschiedene, von ihrem Ausstrahlungsvermögen abhängige stationäre Temperaturen annehmen, woraus sich die abweichenden Resultate verschiedener Beobachter zum Theil erklären lassen.

Aus ähnlichem Grunde müssen die berechneten Flammentemperaturen (abgesehen von möglichen Dissoziationsercheinungen) nothwendiger Weise zu hohe Werthe darstellen, denn bei der Rechnung ist das Strahlungsvermögen der Flammenmaterie außer Acht gelassen.

Auch der Bunsen'schen Methode zur Ermittlung der Verbrennungstemperaturen (welche jedenfalls höher sein müssen als die Flammentemperaturen) sind Annahmen zu Grunde gelegt, deren Zulässigkeit immer noch nicht außer Zweifel gesetzt ist.

### c) Das leuchtende Spektrum brennender Gase.

Newton's Beobachtung von der Zerstreung des Sonnenlichts wurde bald auf das Licht der gewöhnlichen Leuchtflammen ausgedehnt, und man erkannte, daß im Spektrum derselben im Allgemeinen alle Farben des Sonnenlichts vertreten sind.

Thomas Melvill<sup>1)</sup> ist vielleicht der Erste gewesen, welcher diskontinuirliche Spektren wahrnahm, indem er eine mit Metallsalzen beladene Alkoholflamme durch ein Prisma betrachtete.

Die ersten genaueren Beobachtungen über Flammenspektren verdanken wir aber Wollaston<sup>2)</sup>, der sich folgendermaßen darüber ausspricht: „By candlelight a different set of appearances may be distinguished. When a very narrow line of the blue light at the lower part of the flame is examined alone, in the same manner, through a prism, the spectrum, instead of appearing a series of lights of different hues contiguous, may be seen divided into 5 images, at a distance from each other. The 1<sup>st</sup> is broad red, terminated by a bright line of yellow; the 2<sup>d</sup> and 3<sup>d</sup> are both green; the 4<sup>th</sup> and 5<sup>th</sup> are blue.“

Auch Herschel<sup>3)</sup> und Fraunhofer<sup>4)</sup> untersuchten die Spektren verschiedener Lichtquellen (Kerzen- und Oelflamme, brennender Wasserstoff, Alkohol u. s. w.), in

---

<sup>1)</sup> Observations on Light and Colour by Thomas Melvill, Physical and literary Essays II, Edinburgh 1752.

<sup>2)</sup> Wollaston, Phil. Trans. Lond. 1802 p. 380.

<sup>3)</sup> Herschel, Trans. Roy. Soc. Edinb. IX p. 455 (1822)

<sup>4)</sup> Fraunhofer, Schum. Astr. Abh. Heft II p. 16; Gilb. Ann. LVI, p. 269 und 311 (1817).

denen immer eine besonders helle gelbe Linie (später als dem Natrium angehörig erkannt) die Aufmerksamkeit auf sich zog. Indessen zeigten einige Flammen noch andere Streifen; so sagt z. B. Fraunhofer<sup>1)</sup>: „Das Spektrum, welches von dem Lichte einer Flamme entsteht, die mit einer Blaströhre angeblasen wird, enthält mehrere ausgezeichnet helle Linien.“

Eine Unterscheidung zwischen den Spektren der verschiedenen Theile einer und derselben Flamme treffen wir zuerst bei Fabian von Wrede<sup>2)</sup> an. Dieser bemerkte, daß die äußere, wenig leuchtende Zone einer Kerzenflamme nur einfarbiges, gelbes Licht, der innere helle Theil dagegen Licht von allen Farben ausstrahlte, während das Spektrum der unteren blauen Flammenschicht nur Grün, Blau und Violett enthielt, „aber daneben drei ganz deutliche und regelmäßig liegende Maxima“. Die nämliche Unterscheidung dreier Spektren nach den verschiedenen Theilen der Kerzenflamme wurde auch von Matthiessen<sup>3)</sup> gemacht. In 1848 veröffentlichte Draper<sup>4)</sup> eine ziemlich ausführliche Arbeit über die Spektren verschiedener Flammen. Er beschrieb die Löthrohrflamme, die Flamme von Wasserstoffknallgas, Cyan in Luft, Cyan in Sauerstoff, Kohlenoxyd, Alkohol und Oel, aber seine Beobachtungen sind beeinflusst durch die von ihm vertretene Flammentheorie, zu deren Begründung sie dienen sollten, und ermangeln deswegen der erforderlichen Objektivität.

Wichtiger sind die Untersuchungen W. Swan's<sup>5)</sup>, welche die Spektren einer großen Zahl kohlenwasserstoffhaltiger Flammen zum Gegenstand hatten. Aus dieser Arbeit ersieht man, daß alle von ihm untersuchten Kohlenwasserstoffverbindungen, sie mögen außer C und H noch O enthalten oder nicht, bei ihrer Verbrennung immer die nämlichen Linien oder Banden im Spektrum hervorrufen, wenn man nur bei den kohlenstoffreicheren Körpern so viel Luft oder Sauerstoff in die Flamme hineinbläst, daß dieselbe nicht das kontinuierliche Spektrum der glühenden Kohlentheilchen zeigt. In Fällen, wo wenig Kohlenstoff vorhanden war, fehlten zwar bisweilen einige der schwächeren Linien; Swan schrieb dies aber der zu geringen Lichtintensität zu, indem die Helligkeit der Linien sich änderte mit der Proportion des Kohlenstoffs zum Wasserstoff. Das konstante Spektrum der Kohlenwasserstoffe wurde von Swan mit großer Genauigkeit beschrieben und abgebildet; es ergab sich, daß keiner der Streifen mit einer dunklen Linie des Sonnenspektrums zusammenfiel.

In 1857 zeigte van der Willigen<sup>6)</sup> die Uebereinstimmung dieser Streifen mit denjenigen, welche im Spektrum des elektrischen Lichtbogens zwischen Kohlenspitzen auftreten.

Weitere Angaben über dieses eigenthümliche Spektrum rühren her von Robi-

<sup>1)</sup> Fraunhofer, *Gilb. Ann.* LXXIV, p. 374 (1823).

<sup>2)</sup> F. von Wrede, *Pogg. Ann.* XXXIII, p. 374 (1834).

<sup>3)</sup> Matthiessen, *Compt. Rend.* XVI, p. 1081 (1843).

<sup>4)</sup> Draper, *Phil. Mag.* [3] XXXII, p. 100 (1848).

<sup>5)</sup> Swan, *Trans. Roy. Soc. Edinb.* XXI, p. 411 (1856).

<sup>6)</sup> van der Willigen, *Versl. en Meded. d. Kon. Acad. v. Wet VII*, p. 267 (1857); *Pogg. Ann.* CVII, p. 473 (1859).

quet<sup>1)</sup> und von Attfield<sup>2)</sup>, Dibbits<sup>3)</sup>, Morren<sup>4)</sup>, Plücker und Hittorf<sup>5)</sup>, Wüllner<sup>6)</sup>, Watts<sup>7)</sup>, Salet<sup>8)</sup> und Anderen, welche Alle aus ihren Versuchen schlossen, daß es der Kohlenstoff sei, der das Auftreten jener Liniengruppen veranlasse. Den Grund für diese Behauptung fanden sie darin, daß die verschiedensten Verbindungen, welche nur C gemeinsam haben (wie  $C_r H_s$ , CN, CO,  $CS_2$ ,  $CCl_4$ ), sei es in der Flamme, sei es bei der elektrischen Entladung, ein gemeinsames Streifensystem im Spektrum erkennen lassen und daß dieses System fehlt, sobald die Abwesenheit des Kohlenstoffs konstatiert werden kann. Die Einwendung, der Kohlenstoff sei bei den gewöhnlichen Flammentemperaturen nicht flüchtig und könne somit nicht ein Linienspektrum hervorrufen, wurde von Dibbits durch die Bemerkung beseitigt, daß, wenn wir einen Kohlenwasserstoff verbrennen, C Anfangs mit H, nachher aber mit O verbunden ist, daß er also in der Zwischenzeit einmal frei gewesen ist und dabei im Atomzustand sein Spektrum hat geben können.

Gegen die herrschende Ansicht traten nun aber im Jahre 1875 Angström und Thalen<sup>9)</sup> auf, welche das Spektrum dem Acetylen zuschrieben. Sie hatten nämlich gefunden, daß es am reinsten und kräftigsten erscheint, wenn der elektrische Funke zwischen Kohlenspitzen in Wasserstoff überspringt, also unter den Bedingungen, wobei bekanntlich Synthese von Acetylen stattfindet. Auch in der Gasflamme wird, wie aus den Flammenanalysen hervorgeht, Acetylen gebildet, und so sollte das Spektrum diesem Kohlenwasserstoffe angehören.

Zu derselben Meinung wurden durch die Ergebnisse einer großen Zahl Versuche Anfangs auch Liveing und Dewar geführt<sup>10)</sup>, indem sie fanden, daß das Swan'sche Spektrum nicht immer auftrat, wenn Kohlenstoff vorhanden war, z. B. nicht in CO und in der Flamme von  $CS_2$ , und daß es bisweilen nur sehr schwach sichtbar war neben anderen helleren Banden, sowie ob es von einer Verunreinigung herrührte. Sie schrieben deshalb das häufige Auftreten des Spektrums immer anwesenden Spuren von Wasser oder Wasserstoff zu, der sich mit Kohlenstoff zu Acetylen vereinigen sollte.

In einer späteren Arbeit aber kamen die genannten Forscher von dieser Ansicht zurück<sup>11)</sup>. Bei der Anwendung von Geißler'schen Röhren, welche mit der größten Sorgfalt getrocknet waren, so daß keine Spur des zweiten Wasserstoffspektrums (Plücker und Hittorf, Wüllner) sich mehr erkennen ließ, zeigte sich bei nicht zu

<sup>1)</sup> Robiquet, Compt. rend. XLIX, p. 606 (1859).

<sup>2)</sup> Attfield, Phil. Trans. CLII, p. 221—227 (1862).

<sup>3)</sup> Dibbits, De Spectraal-analyse, 1863. Pogg. Ann. CXXII, p. 497—545 (1864).

<sup>4)</sup> Morren, Ann. Chim. Phys. [4] IV, p. 305—319 (1865).

<sup>5)</sup> Plücker u. Hittorf, Phil. Trans. CLV, p. 1—29 (1865).

<sup>6)</sup> Wüllner, Pogg. Ann. CXLIV, p. 481—525 (1872).

<sup>7)</sup> Watts, Phil. Mag. [4] 38, p. 249—263 (1869); [4] 41, p. 12—15 (1871); [4] 48, p. 369 und p. 456 (1874); [4] 49, p. 104 (1875).

<sup>8)</sup> Salet, Ann. Chim. Phys. [4] XXVIII, p. 60 (1873).

<sup>9)</sup> Angström u. Thalen, Nov. Act. Reg. Soc. Ups. [3] IX (1875).

<sup>10)</sup> Liveing and Dewar, Proc. Roy. Soc. XXX, p. 152—162, 494—509 (1880); ibid. XXXIII, p. 3 and p. 403; ibid. XXXIV, p. 123—130 (1882).

<sup>11)</sup> Liveing and Dewar, Proc. Roy. Soc. XXXIV, p. 418—429 (1883).

starker Verdünnung in  $\text{CO}$ ,  $\text{CS}_2$  und  $\text{CCl}_4$  das Spektrum der Kohlenwasserstoffflammen deutlich.

Trieb man die Verdünnung weiter, so nahm das Spektrum an Intensität ab und es traten die Spektren des Kohlenoxyds, Schwefels oder Chlors immer heller hervor; Erhöhung des Drucks bis auf zwanzig Atmosphären steigerte dagegen die Intensität des Swan'schen Spektrums bedeutend. Aus diesen Ergebnissen in Verbindung mit weiteren Beobachtungen am Cyanspektrum schlossen Liveing und Dewar, daß das Spektrum der Kohlenwasserstoffflammen von einer Modifikation des Kohlenstoffes herrühre, für deren Stabilität ein nicht zu geringer Druck erforderlich sei, und daß nur bei sehr hohen Temperaturen dieses Säulenspektrum sich zeigen könne, Temperaturen, die jedoch hinter denen zurückbleiben, an welche das Auftreten des Linienspektrums des Kohlenstoffes gebunden ist.

In den Flammen des Cyans und des Acetylens sind die Bedingungen für die Erzeugung hoher Temperaturen dadurch gegeben, daß nicht nur die Verbrennung der Bestandtheile, sondern auch schon das Auseinanderfallen der Verbindungen von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, indem die Bildung dieser Gase unter negativer Wärmetönung vor sich geht.

Das Vorhandensein sehr hoher lokaler Temperaturen in dem grünen Kegelmantel einer Bunsen'schen Flamme wird bestätigt durch die von Gouy gemachte Beobachtung<sup>1)</sup>, daß an jenem Orte Metalllinien hervorgerufen werden, welche gewöhnlich nur im Funkenspektrum sichtbar sind. Indirekt erscheint also die Bildung des Swan'schen Flammenspektrums wirklich abhängig von der Anwesenheit des Acetylens.

Nur die Hauptpunkte aus der Geschichte des Kohlenspektrums, insofern sie sich beziehen auf den Ursprung des von Flammen ausgestrahlten Lichtes, sind hier hervorgehoben worden; sonst hätten die Arbeiten vieler anderer Physiker, wie Huggins, Piazzzi Smyth, Lecoq de Boisbaudran, Lockyer, Schuster, Ciamician, Crookes u. s. w. nicht unerwähnt bleiben dürfen. Eine bis 1882 vollständige Uebersicht von der Literatur über die spektroskopischen Erscheinungen, welche die Kohle und ihre Verbindungen bieten, findet man bei Heinrich Kayser, Lehrbuch der Spektralanalyse, Berlin 1883, S. 243.

Die elektrischen Spektren des  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  zeigen sich in den kohlenstoffhaltigen Flammen nicht; wohl aber unter Umständen das Cyanspektrum. Dieses erscheint am reinsten, wenn man nach Liveing und Dewar<sup>2)</sup> gut getrocknetes, flüssiges Cyan in trockener Luft verbrennen läßt. Sobald man Sauerstoff in die Flamme leitet, kommen die Banden des Kohlenstoffspektrums erster Ordnung hinzu, was wohl ausschließlich der dadurch erzeugten höheren Temperatur zuzuschreiben sei. Von Dibbits wurde dieselbe Beobachtung gemacht. Wenn man Kohlengas durch Ammoniak oder andere Stickstoffverbindungen leitet, zeigt die Photographie des Flammenspektrums die charakteristischen violetten und ultravioletten Liniengruppen des Cyans, welche Verbin-

---

<sup>1)</sup> Gouy, Ann. Chim. Phys. [5] XVIII, p. 98 (1879).

<sup>2)</sup> Liveing and Dewar, Proc. Roy. Soc. XXXIV, p. 426 (1882).

dung sich also in der Flamme synthetisch gebildet haben muß. Zeichnungen des Cyauspektrums finden sich bei Plücker und Hittorf, Dibbits, Watts.

Das sichtbare Spektrum der Wasserstofflamme in Luft oder Sauerstoff ist vollkommen kontinuierlich, aber äußerst schwach; es erstreckt sich von Roth bis Blau und leuchtet am meisten im Grün. Plücker<sup>1)</sup> ließ H und O in einem von der Luft abgeschlossenem Raum zusammen verbrennen und führte H in Ueberschuß zu; die Flamme war nun an der Spitze roth gefärbt und in dem Spektrum zeigten sich die Wasserstofflinien  $H_\alpha$  und  $H_\beta$ .

Im ultravioletten Theil des Spektrums der Wasserstofflamme findet sich ein reiches Liniensystem, welches von Huggins<sup>2)</sup> und von Liveing und Dewar<sup>3)</sup> gemessen worden ist und von ihnen dem Wasser zugeschrieben wird. Das System besteht aus zwei Gruppen, deren eine bei  $\lambda = 3062$ , die andere bei  $\lambda = 2505$  anfängt. Deslandres<sup>4)</sup> entdeckte dazu noch eine dritte:  $\lambda = 2610,5$  und machte aufmerksam auf eine Beziehung zwischen diesen Gruppen und den atmosphärischen Banden A, B,  $\alpha$  des Sonnenspektrums. Die erste ultraviolette Gruppe enthält 17 Doppelpaare von Linien, welche Linie für Linie mit gleichen Abständen und relativen Intensitäten die Bande A reproduciren. Die zweite Gruppe enthält wie B 12 Paare; die dritte dürfte der Bande  $\alpha$  entsprechen. Egoroff schreibt die Banden A, B,  $\alpha$  der Absorption durch Sauerstoff zu, so daß das Emissionsspektrum des Wasserdampfes dem Absorptionsspektrum des Sauerstoffes sehr ähnlich wäre.

Im Anfange dieses Jahres erschien wiederum eine Arbeit von Liveing und Dewar über das Spektrum der Hydroxygenlamme<sup>5)</sup>. Außer den drei erwähnten Liniengruppen im Ultraviolett hatten diese Forscher eine ganze, nach beiden Seiten jener Gruppen hin mit abnehmender Intensität sich erstreckende Reihe von Banden photographisch aufgefunden. Alle diese Banden stellen rhythmische Gruppen dar, in deren jeder die Wellenlängen der Linien eine arithmetische Reihe bilden. Im Ganzen wurden 780 Linien gemessen. Die von Deslandres beobachtete Aehnlichkeit mit den Systemen A, B,  $\alpha$  des Sonnenspektrums fanden sie der Hauptsache nach bestätigt; vollständige Uebereinstimmung sollte aber nicht bestehen.

Grünwald hatte aus theoretischen Gründen das Dasein gewisser Linien im Wasserdampfspektrum vorausgesagt; viele von diesen wurden von Liveing und Dewar wirklich gefunden und waren in den Gegenden, wo sie auftraten, zugleich die kräftigsten Linien.

Santini<sup>6)</sup> hat bei der Wasserstofflamme verschiedene Farben beobachtet, welche abhängig sein sollen von der Weise, in welcher das Gas sich mit dem Verbrennungsgase in Berührung befindet; ich kenne diese Arbeit indeß nur aus einer kurzen Notiz in den Beiblättern zu Wied. Ann.

<sup>1)</sup> Plücker, Pogg. Ann. CXVI, p. 48 (1862).

<sup>2)</sup> Huggins, Proc. Roy. Soc. XXX, p. 576–580; C. R. XC, p. 1455 (1880).

<sup>3)</sup> Liveing and Dewar, Proc. Roy. Soc. XXXIII, p. 274 (1882).

<sup>4)</sup> Deslandres, C. R. C., p. 854–857 (1885).

<sup>5)</sup> Liveing and Dewar, Proc. Roy. Soc., Febr. 2. 1888.

<sup>6)</sup> Santini, Gazz. chim. Ital. 14, p. 142–147 und p. 274–276.



Wenn man Wasserstoff in einer Atmosphäre von Stickoxydul verbrennen läßt, ist die Flamme größer als in Luft und leuchtet ziemlich hell mit grüner Farbe und ununterbrochenem Spektrum<sup>1)</sup>. Es entsteht dabei Stickoxyd, was Dibbits der Bildung einer geringen Menge von Ammoniak zuschreibt. Die Wasserstoffflamme wird auch von Stickoxyd grün gefärbt. Die blafsgrüne Flamme, welche sich bildet, wenn Wasserstoff in Chlor verbrennt, giebt ebenfalls ein vollkommen kontinuierliches Spektrum.

Das Spektrum der deutlich blau gefärbten Flamme des Kohlenoxyds ist ununterbrochen und erstreckt sich weiter ins Violett als das Spektrum der Wasserstoffflamme. In einer Lösung von Sulphas Chinini erregt die Strahlung der Flamme lebhafte Fluorescenz.

Bei erhöhtem Drucke bleiben die Spektren der Wasserstoff- und der Kohlenoxydflamme vollkommen kontinuierlich und nehmen an Glanz zu (Frankland). Burch<sup>2)</sup> untersuchte die Flamme des Kohlenoxyds bei erniedrigtem Drucke. Unter solchen Umständen die Flamme brennend zu erhalten, gelang nur, wenn ein konisch erweitertes Brennerrohr benutzt wurde. Bei 260 mm begann sich das Licht im Grün und Violett zu konzentriren; als der Druck auf 120 mm gesunken war, zeigten sich deutlich zwei Maxima, aber noch immer war das Spektrum kontinuierlich; bei 60 mm war es, als ob eine zweite Bande im Grün erschiene; das Hauptmaximum reichte jetzt schwach leuchtend über das übrige Spektrum hinaus, und zwischen dem Grün und dem Violett war nur sehr wenig Blau zu erkennen. Die Verlängerung der grünen Bande rührte von der wenig leuchtenden Hülle der Flamme her, welche also fast ausschließlich grünes Licht auszusenden schien.

Das Bandenspektrum der Ammoniakflamme ist von Mitscherlich<sup>3)</sup>, Dibbits<sup>4)</sup> und Hofmann<sup>5)</sup> beschrieben worden. Es tritt am deutlichsten auf, wenn Ammoniak in Sauerstoff verbrannt wird; man erhält es aber auch dadurch, daß man Ammoniak mit Wasserstoff gemischt an der Luft verbrennen läßt. Das Spektrum zeigt Aehnlichkeit mit dem elektrischen Bandenspektrum des Stickstoffs und ist gänzlich verschieden von dem Spektrum der Cyanflamme, obwohl auch diese Stickstoff enthält.

Schwefel brennt in Luft mit einer blauen Flamme, deren Spektrum vollkommen ununterbrochen ist und weit ins Violett hineinreicht; eine durch die Flamme beleuchtete Lösung von Sulphas Chinini fluorescirt stark.

Wenn die Verbrennung des Schwefels in Sauerstoff vorgenommen wird, so erblickt man einige helle Banden, welche sich aus dem kontinuierlichen Spektrum hervorheben. In der Flamme kann aber auch das vollständige elektrische Bandenspektrum des Schwefels — doch mit kleinen Abweichungen in der relativen Intensität der Banden — beobachtet werden, wenn man nämlich Wasserstoff mit Spuren von Schwefel verbrennen läßt. Das Spektrum erscheint nur in dem reduzierenden, wenig heißen, inneren

---

<sup>1)</sup> Dibbits, De Spektraalanalyse, p. 85. Rotterdam 1863.

<sup>2)</sup> Burch, Nature XXXV, p. 165 (1886).

<sup>3)</sup> Mitscherlich, Pogg. Ann. CXXI, p. 459—488 (1864).

<sup>4)</sup> Dibbits, De Spektraalanalyse, p. 127; auch Pogg. Ann. CXXII (1864).

<sup>5)</sup> Hofmann, Pogg. Ann. CXLVII, p. 95—101 (1872).

Theile der Flamme. Salet<sup>1)</sup> hat diesen Theil und dadurch den Glanz des Spektrums bedeutend vergrößert, indem er die Flamme gegen eine kalte Oberfläche richtete. Bei der Verbrennung des Schwefelwasserstoffs und des Schwefelkohlenstoffs in Luft, Sauerstoff oder Stickoxydul (Dibbits) entsteht immer das kontinuierliche Spektrum.

Wie Mulder<sup>2)</sup> und Mitscherlich<sup>3)</sup> nachgewiesen haben, geben Selen und Tellur bei ihrer Verbrennung in der Wasserstofflampe Bandenspektren, welche den elektrisch hervorgerufenen ähnlich sind; die brechbarsten Banden des Tellurspektrums dürften nach Salet von telluriger Säure herrühren.

Auch das Spektrum erster Ordnung des Phosphors kann man in der Flamme beobachten, wenn man etwas Phosphor in einen Wasserstoffentwicklungsapparat wirft und den Wasserstoff entzündet<sup>4)</sup>. Durch Abkühlung der Flamme wird nach Salet das Spektrum viel heller; die Banden werden unscharf, wenn viel Phosphor zugegen ist, und bei der hellleuchtenden Flamme des Phosphorwasserstoffs ist das Spektrum vollkommen kontinuierlich.

Wenn man ein Gemisch von Wasserstoff und Bromdampf entzündet, entsteht gelbliches Licht mit einem ununterbrochenen Spektrum; die Banden des Broms zeigen sich nicht. Wüllner fand, daß Joddampf, brennendem Wasserstoff beigemischt, das Auftreten eines Spektrums veranlaßt, welches dem Absorptionsspektrum des Jods genau entspricht. Wenn viel Joddampf zugeleitet wird, entsteht nach Salet im Inneren der Flamme (also an der Stelle, wo sich H J bildet) gelbes Licht mit einem kontinuierlichen Spektrum.

Aus den angeführten Beispielen ersieht man, daß im Allgemeinen bei der Verbrennung von Gasen oder Dämpfen ein kontinuierliches Spektrum entsteht. In einigen Fällen kommen Banden oder Linien hinzu; diese gehören dann aber durchgängig den der Verbrennung fähigen, aber noch unverbrannten Elementen oder Verbindungen an, welche innerhalb der Flamme in einen solchen Zustand versetzt werden, daß sie uns die ihnen eigenthümlichen Schwingungen zeigen.

Die Lichtstrahlung brennender Gase rührt also nicht immer ausschließlich von den Schwingungen der Verbrennungsprodukte oder von gewissen, den chemischen Reaktionen eigenthümlichen Bewegungen her; es scheinen hingegen oft die Flammen durch die noch unverbrannten Gase ebenso wie durch Metallsalze gefärbt zu werden. Man könnte diese Färbung mit unterbrochenem Spektrum eine sekundäre Erscheinung nennen. Die Hauptstrahlung aber, welche das direkte Ergebniss des Verbrennungsprozesses darstellt, ist im Allgemeinen kontinuierlich über das Spektrum vertheilt, und die Verbrennungsprodukte zeigen ihre Bandenspektren nicht. Salet machte im Jahre 1873 eine ähnliche Bemerkung, indem er sagte<sup>5)</sup>: „Dans les flammes, qui émettent des radiations à spectre discontinu, celles-ci seraient donc dues aux molécules voisines de celles, qui se combinent actuellement.“

<sup>1)</sup> Salet, Ann. Chim. Phys. [4] XXVIII, p. 44 (1873).

<sup>2)</sup> Mulder, Journ. pr. Chem. XCI, p. 111—113 (1864).

<sup>3)</sup> Mitscherlich, Pogg. Ann. CXXI, p. 459 (1863).

<sup>4)</sup> Christofle und Beilstein. Ann. Chim. Phys. [4] III, p. 280 (1864).

<sup>5)</sup> Salet, Ann. Chim. Phys. [4] XXVIII, p. 28 (1873).

Nur der Wasserdampf und vielleicht die tellurige Säure scheinen eine Ausnahme zu bilden, da sie als Verbrennungsprodukte Bandenspektren erzeugen, aber es ist die Möglichkeit, daß auch diese Erscheinung einer sekundären Wirkung zuzuschreiben sei, allerdings nicht ausgeschlossen.

Die Beobachtungen von Burch an dem Spektrum der Kohlenoxydflamme bei erniedrigtem Drucke weisen darauf hin, daß auch das kontinuierliche Verbrennungsspektrum sich innerhalb bestimmter Spektralregionen einschränken lassen, wenn es gelingen wird, den Druck genügend herabzusetzen, ohne die Verbrennung zu beeinträchtigen.

Die Frage, ob das ununterbrochene Spektrum der Flammen von den Schwingungen der erhitzten Verbrennungsprodukte oder von den Erschütterungen der Reaktion herrühre, hat meines Wissens nur Dibbits zu lösen versucht<sup>1)</sup>. Es wurde  $\text{HCl}$  in eine Wasserstoffflamme geleitet. Wäre das Licht die unmittelbare Folge der chemischen Wirkung, so müßte die Farbenvertheilung im Spektrum der Wasserstoffflamme durch die Anwesenheit der Salzsäure nicht geändert werden; wenn dagegen die Verbrennungsprodukte nur stark erhitzt zu sein brauchten, um das Licht auszusenden, so würde das Spektrum der Flamme jetzt demjenigen gleichkommen, welches bei der Verbrennung von  $\text{H}$  in  $\text{Cl}$  sichtbar ist. Der Versuch zeigte das letztere. Ebenso erhielt die Wasserstoffflamme das Aussehen der Kohlenoxydflamme, wenn  $\text{CO}_2$  hineingeleitet wurde und das Aussehen der Schwefelwasserstoffflamme durch Beimischung von  $\text{SO}_2$ . Als vollkommen entscheidend dürfen aber, wie von Dibbits selbst zugestanden wird, diese Versuche nicht gelten, weil man annehmen könnte, die eingeführten Gase seien in der Flamme theilweise dissoziiert oder reduziert und haben sich nachher neu gebildet.

#### d) Das Wärmespektrum brennender Gase.

Gesetzt, man wünscht ein rothes Glas mittelst Strahlung zu erwärmen und es stehen z. B. nur rothe und blaue Sonnenstrahlen zur Verfügung, so wird man sich unbedingt die blauen Strahlen zur schnellen Erreichung des beabsichtigten Zweckes auswählen. Denn nur die blauen Wellen werden in beträchtlicher Menge von dem rothen Glase absorbiert, die rothen aber größtentheils durchgelassen oder diffus zurückgeworfen.

Zur Erwärmung einer farblosen, durchsichtigen Substanz wird man infraroth Wärmestrahlen anwenden müssen; nach Analogie aber darf man schließen, daß es wiederum nicht gleichgültig sein kann, welche die Wellenlänge der dazu benutzten Strahlen ist, indem aus den Versuchen Melloni's, Knoblauch's und vieler Anderer genügend hervorgegangen ist, daß die Körper für dunkle Wärmestrahlen verschiedener Natur in ungleichem Grade durchlässig sind.

Dasselbe gilt für eine merklich undurchsichtige und adiathermane Substanz, denn die ausführlichen Untersuchungen von Knoblauch haben gezeigt, daß die Intensität der diffus reflektirten Wärme nicht nur abhängig ist von der Natur der reflektirenden Fläche, sondern auch von der Zusammensetzung des erwärmenden Strahlen-

---

<sup>1)</sup> Dibbits. De Spectraalanalyse, p. 175.

bündels. Die Strahlen verschiedener Wellenlängen müssen also von der Substanz in ungleichem Grade absorbirt sein. Außerdem haben direkte Versuche von Baden Powell, Melloni und Knoblauch ergeben, daß ein und derselbe Körper von Wärmestrahlen verschiedener Quellen, welche direkt gleiche Wirkung auf ein berußtes Thermoskop ausüben, ungleichmäßig erwärmt wird<sup>1)</sup>.

Es erhellt aus diesen Betrachtungen, daß z. B. bei den verschiedenen in der Technik zur Anwendung kommenden Heizverfahren neben der Temperatur der Wärmequelle auch die Natur der von ihr ausgehenden Strahlen von großer Wichtigkeit ist. Bis jetzt hat man sich aber in letzterer Hinsicht ausschließlich mit zufälligen Erfahrungen und rohen, unplanmäßigen Versuchen begnügen müssen, weil das relative Wärmeabsorptionsvermögen der Körper einerseits und die spektrale Vertheilung der Wärmestrahlung unserer gebräuchlichsten Wärmequellen andererseits noch äußerst wenig bekannt sind.

Wenn man einmal im Stande sein wird, die Natur der zur Erwärmung dienenden Strahlen innerhalb gewisser Grenzen willkürlich zu wählen und dem jedesmaligen Ziele anzupassen, so muß nothwendiger Weise eine große Ersparnis an Heizmaterial und an Zeit daraus hervorgehen.

Ueber das Wärmespektrum fester Substanzen besitzen wir bereits einige werthvolle Angaben. Magnus<sup>2)</sup> untersuchte die Ausstrahlung von glattem und platinirtem Platin; Tyndall<sup>3)</sup> die Vertheilung der Wärme im Spektrum des elektrischen Bogenlichtes; Desains<sup>4)</sup> im Spektrum des Kalklichtes und des weißglühenden Platins in der Lampe von Bourbouze Wiesnegg. Das kalorische Spektrum des Kalklichtes ist weiter noch von Lamansky<sup>5)</sup> studirt worden, und die Bourbouze'sche Lampe diente Mouton zu einem ersten Versuche, die Vertheilung der Wärme in dem normalen Spektrum einer irdischen Quelle zu bestimmen<sup>6)</sup>.

Die Wärmestrahlung des Platins und einiger Metalloxyde ( $Fe_3 O_4$ ,  $Cr_2 O_3$ ,  $Cu O$ ,  $Al_2 O_3$ ,  $Fe_2 O_3$ ) bei verschiedenen Temperaturen ist spektralanalytisch gemessen von Jacques<sup>7)</sup>; er fand, daß jede dieser Substanzen nur ein einziges Strahlungsmaximum zeigte, daß aber diese Maxima an verschiedenen Stellen des Spektrums lagen und bei Erhöhung der Temperatur ihren Ort nicht merklich änderten. — Desains und Curie<sup>8)</sup> bestimmten die Wärmespektren der Bourbouze'schen Lampe und einer berußten Kupferfläche bei 300° C. und 150° C.; zugleich gelang es ihnen, die Wellenlängen an den verschiedenen Stellen des prismatischen Spektrums mittelst einer Diffraktionseinrichtung zu messen und dabei Wellen von der bis dahin ungeahnten Länge  $7\mu$  aufzufinden.

Die schönsten Untersuchungen über das Wärmespektrum einer irdischen Quelle

<sup>1)</sup> Knoblauch, Pogg. Ann. LXX, Febr. 1847.

<sup>2)</sup> Magnus, Pogg. Ann. CXXIV, p. 476–497 (1865).

<sup>3)</sup> Tyndall, Phil. Trans. 1866.

<sup>4)</sup> Desains, C. R. LXX, p. 985 (1870).

<sup>5)</sup> Lamansky, Pogg. Ann. CXLVI (1872).

<sup>6)</sup> Mouton, C. R. LXXXIX, p. 295 (1879).

<sup>7)</sup> Jacques, Proc. Am. Acad. 1878–79.

<sup>8)</sup> Desains und Curie, C. R. XC, p. 1506 (1880).

rühren aber von Langley<sup>1)</sup> her. Mit seinem Bolometer bestimmte er mit großer Sorgfalt die Gestalt der Ausstrahlungskurven einer berußten Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen zwischen  $-2^{\circ}$  C. und  $815^{\circ}$  C. und fand, daß bei Erhöhung der Temperatur das Strahlungsmaximum fortschreitet nach der Seite der kleineren Wellenlängen.

Auch ist der Zusammenhang zwischen den Wellenlängen der dunklen Wärmestrahlen und ihren Ablenkungen durch das Steinsalzprisma von Langley mit weit größerer Genauigkeit ermittelt, als es die von Desains und Curie benutzte Methode gestattete.

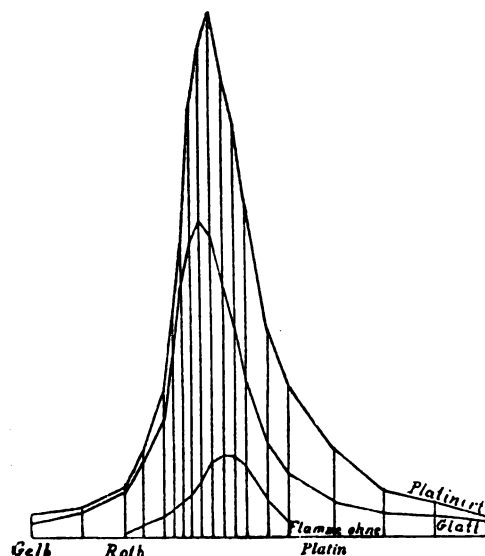
Ueber das Wärmespektrum brennender Gase, welche in den meisten Fällen der Praxis die eigentliche Wärmequelle bilden, liegen meines Wissens nur zwei Beobachtungen vor: eine von Tyndall und eine von Magnus.

In einer Arbeit über leuchtende und dunkle Strahlung<sup>2)</sup> veröffentlichte Tyndall einen Versuch, bei welchem mittelst eines Prismas und Linsen aus Steinsalz das Spektrum einer leuchtenden Gasflamme entworfen wurde. Es war eine Vorrichtung getroffen, daß, ohne sonst etwas an der Aufstellung zu ändern, das Leuchtgas schnell durch Wasserstoff ersetzt werden konnte.

In dem Spektrum der Gasflamme wurde nun eine lineare Thermosäule hin- und herbewegt, und da eingestellt, wo die Wärmestrahlung ein Maximum war. Die Säule befand sich nun im ultrarothem Theile und die Ablenkung des Galvanometers war  $30^{\circ}$ .

Als die Säule aus dieser Stellung in eine oder die andere Richtung verschoben ward, nahm die Ablenkung ab. Jetzt wurde die Wasserstoffflamme statt der Gasflamme genommen; das sichtbare Spektrum verschwand und die Ablenkung fiel auf  $12^{\circ}$ . Auch diese Wärmewirkung zeigte hier ein Maximum, denn in beiden Richtungen war die Verschiebung der Säule mit einer Abnahme der Ablenkung verknüpft. Die intensivsten Wärmestrahlen der Leuchtgasflamme und der Wasserstoffflamme besitzen also nach diesen Versuchen gleiche Brechbarkeit.

Als Magnus die Wärmespektren des glatten und platinirten Platins unter einander verglich<sup>3)</sup>, kam es ihm darauf an, die Strahlung der Bunsen'schen Flamme, in welcher die Platinbleche erhitzt wurden, in Abzug bringen zu können, und



er bestimmte also dieselbe gesondert. Aus seiner Abhandlung entnehme ich beigehende Zeichnung, welche die beiden Ausstrahlungskurven des Platins zusammen mit derjenigen

<sup>1)</sup> Langley, Am. Journ. of Sc. Jan. and Aug. 1886; Phil. Mag. Aug. 1886; Ann. Chim. Phys [6] IX, p. 433.

<sup>2)</sup> Tyndall, Pogg. Ann. CXXIV, p. 36 (1865).

<sup>3)</sup> Magnus, l. c.

der Flamme enthält. Wie man sieht, fand Magnus für die Wärmevertheilung im Spektrum der Bunsen'schen Flamme eine Kurve, welche schon im Roth anfängt und den Kurven des Platins ähnlich ist, bei der aber das Maximum einer größeren Wellenlänge entspricht. Wenn Natrium in die Flamme gebracht wurde, änderte sich das Wärmespektrum nicht, und auch die durch glühende Kohlentheilchen leuchtende Flamme zeigte ein mit dem der Bunsen'schen Flamme identisches Spektrum sogar in dem sichtbaren Theile.

Durch diese, wie sich später herausstellen wird, unrichtige Beobachtung wurde Magnus zu der Annahme gezwungen, daß Licht- und Wärmestrahlen durchaus verschiedener Natur seien, indem an derselben Stelle des Spektrums das Licht bedeutend zunehmen könne, ohne daß die Wärmewirkung sich merklich änderte. Diese Auffassung war mit den Ergebnissen der Arbeiten von Masson und Jamin<sup>1)</sup> und von Franz<sup>2)</sup> bekanntlich nicht in Einklang zu bringen.

Unsere immerhin noch sehr dürftige Kenntniß von der spezifischen Wärmestrahlung brennender Gase habe ich durch neue Experimente zu erweitern versucht.

## II. Neue Untersuchungen.

Trotz des großen Interesses, welches den bolometrischen Untersuchungen Langley's über die spektrale Vertheilung der Wärme relativ schwacher Quellen zu Theil geworden ist, hat die von ihm benutzte Methode nur wenig Nachfolge gefunden.

Das Prinzip der Methode, welche wir bekanntlich Svanberg verdanken, besteht darin, daß man die von der Erwärmung durch die gegebene Strahlung herrührende Widerstandsänderung eines Stromleiters mit Hülfe der Wheatstone'schen Brücke mißt. Langley hat gezeigt, wie es auf diese Weise möglich ist, mittelst seines Bolometers weit geringere Wärmemengen zu messen, als es die Thermosäule in der gebräuchlichen Form<sup>3)</sup> gestattete. Der größeren Empfindlichkeit des neuen Apparates entspricht indessen eine so bedeutende Vermehrung der experimentellen Schwierigkeiten bei der Handhabung, daß wohl Mancher sich den Gebrauch hat versagen müssen. Meines Wissens haben denn auch, außer Langley, nur drei Physiker, C. Bauer<sup>4)</sup>, H. Schneebeli<sup>5)</sup> und K. Ångström<sup>6)</sup> bolometrische Messungen über Wärmestrahlung publizirt; ihre Arbeiten beziehen sich indeß nicht auf das Spektrum.

---

<sup>1)</sup> Masson und Jamin, C. R. XXXI (1850)

<sup>2)</sup> Franz, Pogg. Ann. CI (1859).

<sup>3)</sup> Das von v. Boys im Jahre 1887 vorgeschlagene Radiomikrometer (Proc. Roy. Soc. XLII, p. 189) stützt sich ebenfalls auf das Auftreten eines Thermostroms; derselbe wird aber zur Hervorbringung einer Deflexion viel vortheilhafter verwendet, als bei dem Gebrauch einer Thermosäule mit Multiplikator möglich wäre. Vielleicht wird es gelingen, diesen Apparat so zu gestalten, daß er auch für Spektralbeobachtungen das Bolometer an Leistungsfähigkeit übertrifft.

<sup>4)</sup> C. Bauer, Wied. Ann. XIX, p. 17 (1883).

<sup>5)</sup> H. Schneebeli, Wied. Ann. XXII, p. 430 (1884).

<sup>6)</sup> K. Ångström, Wied. Ann. XXVI, p. 253 (1885).

Gerade aber zu Spektralbeobachtungen, bei welchen man nicht nur schwache, sondern auch sehr schmale Strahlenbündel studiren muß, eignet sich das Bolometer besonders, weil es leichter ist, diesem empfindlichen Stromleiter als einer Thermosäule genügend kleine Dimensionen zu geben.

In Folge dieser Ueberlegungen entschloß ich mich für die noch ziemlich neue Methode und gebe nachstehend eine Beschreibung von den Apparaten, wie ich sie für den vorliegenden Zweck zusammengestellt habe.

### A. Beschreibung der Apparate.

#### a) Das Bolometer.

Das Bolometer erhielt die in Fig. 1 Tafel I abgebildete Gestalt. Wie man sieht, ist es ganz symmetrisch gebaut. Ursprünglich geschah dies in der Absicht, den Apparat eventuell auch für Differentialmessungen benutzen zu können; jedenfalls aber entspricht die Symmetrie der Forderung, daß die beiden feinen Theile der Stromleitung in möglichst gleichen Umständen seien. Diese Forderung dürfte als Hauptbedingung gelten. Es besteht deshalb auch der Kern des Apparates, die unmittelbare Umgebung der empfindlichen Theile, aus einem massiven kupfernen Cylinder, Fig. 2, weil dieses Material wegen seiner großen Wärmeleitungsfähigkeit am meisten dazu geeignet ist, eine gleichmäßige Temperaturvertheilung zu fördern. Dieser Cylinder befindet sich innerhalb eines Mantels *M* (Fig. 1) aus Messing, der mit Wasser gefüllt ist, damit der Kern möglichst gut gegen plötzliche, von außen kommende Temperaturänderungen, welche von Luftströmungen oder Strahlung herrühren können, geschützt sei. Horizontal durch den Cylinder ist ein rundes Loch *a* gebohrt, und darüber befindet sich eine viereckige Oeffnung *b* von ungefähr 15 mm Seite, welche aber nicht, wie *a*, ganz hindurchläuft, sondern 5 mm vor der Achse des Cylinders einen flachen Boden besitzt. Diametral gegenüber befindet sich eine ähnliche Oeffnung *b'*; beide sind inwendig ganz mit Ruß geschwärzt. In die Mitte des Apparates ist bis in die Wand, welche die beiden Oeffnungen *b* von einander trennt, ein vertikales Loch *t* zur Aufnahme eines Thermometers gedrillt. Vor und hinter diesem Loche finden sich zwei schlitzförmige vertikale Kanäle, von denen die Nr. 1 und Nr. 3 bis eben unter *b* hinabreichen, während die Nr. 2 erst unterhalb der Oeffnung *a* enden. In die Kanäle Nr. 2 werden die kleinen Apparate *L*, die Träger der empfindlichen Stromleiter, hineingeschoben; in Nr. 1 kommen die verstellbaren Schlitzvorrichtungen *N*, welche unten eine runde, mit *a* korrespondirende Oeffnung *o* besitzen, über die ein feiner Draht gespannt ist, genau in der Verlängerung der Mitte des Spaltes; in Nr. 3 endlich können zwei kleine Doppelschirme *P* auf- und niedergleiten: dieselben werden von der Feder *v* gehalten, wenn man sie aufgezogen hat. Die Schirme und die Spaltvorrichtungen sind an der nach außen gekehrten Seite polirt, nach innen zu geschwärzt.

Wenn nun der Cylinder in den Mantel hingestellt ist, liegen die Oeffnungen *a* und *b* jederseits gerade hinter zwei röhrenartig durch den Mantel geführten Gängen, welche sozusagen die Fortsetzungen von *a* und *b* darstellen und in der Figur nicht sichtbar sind, weil das metallene Rohr *K* vor den Mantel geschoben ist. Das Rohr *K* ist verschlossen mit einem Deckel *D*, in dem ein kleines, auf den Visirdraht der hinteren

Spaltvorrichtung eingestelltes Fernrohr befestigt ist. Der Deckel mit dem Fernrohr kann nach Belieben auf das Rohr  $K'$  gesetzt werden, falls man den Apparat umgekehrt benutzen will. Der Cylinder sinkt einige Millimeter tief unter den Oberrand des Mantels; der übrigbleibende Raum ist ausgefüllt mit einem Deckel aus Hartgummi, in welchem sich passende Oeffnungen befinden, so daß man die Apparate  $L$ ,  $N$  und  $P$  bequem hindurchführen kann: die Ebonitstäbchen  $l$ ,  $n$  und  $p$  verschließen dann die Oeffnungen. Der Rahmen  $L$  besteht aus zwei durch einige Ebonitstäbchen verbundenen Kupferdrähten, zwischen denen der empfindliche Leiter angebracht wird. Die oberen Enden jener Kupferdrähte sind umgebogen und werden mittelst Schrauben in den auf dem Deckel befestigten Kupferstücken  $U$ ,  $V$  und  $W$  eingeklemmt, so daß ein bei  $U$  eintretender Strom sich in  $L$  und  $L'$  verzweigt, um bei  $V$  und  $W$  den Apparat zu verlassen.

Der Mantel ruht auf einer Hartgummiplatte  $E$ , welche auf den vertikalen Cylinder  $F$  geschraubt ist. Letztere ist verschiebbar durch die genau senkrecht auf der Messingplatte  $X$  befestigte Büchse  $G$ ; an der Platte ist unten der Bügel  $Y$  angebracht, in dem sich die Mutter der Schraube  $Z$  befindet.

Diese Schraube trägt also das ganze Bolometer und kann dasselbe in vertikaler Richtung auf- und niedersteigen lassen. Die beschriebene Einrichtung gestattet, auf jede bestimmte Stelle des Spektrums nach Belieben den Visirdraht der Oeffnung  $o$  oder die Mitte des Spaltes  $N$  einzustellen.

Die Platte  $X$  kann vor- und hinterwärts geschoben werden über ein Paar zu einem festen Gestell verbundene Lineale, welche den beweglichen Arm des später zu beschreibenden Spektrometers darstellen.

Uebersehen wir jetzt, welche Eigenschaften der kleine Stromleiter, der durch seine Widerstandszunahme seine Temperaturerhöhung verrathen soll, besitzen muß, damit er möglichst gut dem Zwecke entspreche.

Wir können voraussetzen, daß derselbe einen Widerstand haben muß von ungefähr 3 Ohm. (Es wurde diese Zahl gewählt, weil aus vorläufigen Versuchen hervorgegangen war, daß ein Widerstand von annähernd dieser Größe ohne Schwierigkeit innerhalb des gegebenen Raumes eingeschaltet werden konnte; ich legte dieselbe den Forderungen für die übrigen Apparate — das Galvanometer und die Kompensationswiderstände — zu Grunde.) Damit er handlich bleibe, darf aber jener Leiter nicht allzu fein sein; Metalle mit großem elektrischen Leitungsvermögen, wie Silber, Gold, Kupfer, sind deshalb unbedingt als Material zu verwerfen. Es ist ferner wünschenswerth, daß die spezifische Wärme gering sei, und zwar an erster Stelle die spezifische Wärme bei gleichem Volum, da wir bei der Anfertigung eines möglichst kleinen und doch festen Leiters eher an ein gewisses Volum als an ein bestimmtes Gewicht gebunden sind. Denn je geringer ceteris paribus jene spezifische Wärme bei gleichem Volum, desto weniger Wärme wird zum Hervorbringen einer gewissen Temperaturerhöhung erforderlich sein. Zu demselben Zwecke wird eine große Wärmeleitungsfähigkeit etwas nutzen können. Damit ferner mit einer gewissen Temperatursteigerung eine große Widerstandsänderung verknüpft sei, ist es erwünscht, daß in der Formel für das elektrische Leitungsvermögen

$$K = K_0 (1 - at + bt^2)$$



der Koeffizient  $a$  groß sei. In welchem Maße einige Metalle den erwähnten Bedingungen entsprechen, wird aus folgender Uebersicht, für welche die Angaben den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen sind, ersichtlich sein.

Metalle	Spez. Gew.	Spezifische Wärme für		Wärme- leitungsfäh. Ag = 100	Elektr. Leitgsverm. Hg = 1	a
		gleiche Gew.	gleiche Vol.			
Aluminium	2,6	0,21	0,546	31,3	31,7—20	0,0039
Kadmium .	8,7	0,055	0,479	20,1	13,5	0,0037 -- 42
Gold . . .	19,3	0,03	0,579	53,2	44	0,0037
Nickel . .	8,9	0,11	0,979	—	7,4	—
Platin . .	21,5	0,03	0,645	8,4	8—6	0,0032
Thallium .	11,8	0,03	0,354	—	5,2	0,0041
Zinn . . .	7,3	0,06	0,438	15,2	9	0,0040
Eisen . . .	7,8	0,11	0,858	11,9	8	0,0045
Zink . . .	7,1	0,09	0,639	28,1	16	0,0042

Es giebt aber noch ein paar Hauptbedingungen mehr praktischer Natur, welche sich schwer in eine Tabelle bringen lassen: das auszuwählende Material soll nämlich an der Luft seine metallische Oberfläche unverändert beibehalten und sich leicht zu festen, äußerst dünnen Streifen verarbeiten lassen, weil es in dieser Gestalt bei geringem Durchschnitt der Strahlung eine große Oberfläche darbieten kann. Die Wahl wird dadurch beschränkt auf Nickel, Platin, Zinn und Eisen.

Viele Vorversuche wurden angestellt mit Zinnfolie, aus welcher ich Gitter anfertigen mußte, die den Strom zickzackweise von dem einen Kupferdraht zu dem anderen leiteten. Es war dies nothwendig, da ich auf kürzerem Wege nicht einen Widerstand von 3 Ohm erreichen konnte, ohne die Streifen außerordentlich schmal und dadurch unhandlich zu machen; denn das Stanniol hatte immer noch eine Dicke von ungefähr 0,008 mm. Auch die anderen Metalle konnten mechanisch schwer zu dünneren Blättern laminirt werden, ohne die erforderliche Konsistenz einzubüßen. Schließlich hatte ich das Glück, genügend große Lamellen von einem galvanisch vernickelten Theetopfe zu lösen. Diese Nickelblättchen waren bei einer Dicke von nicht mehr als 0,002 mm ziemlich homogen und fest, und es ließen sich mit einem äußerst scharfen Messer auf eine Spiegelplatte Streifen ausschneiden, welche bei einer Breite von ungefähr 0,3 mm gut 20 mm lang waren. Nach manchem vergeblichen Versuche gelang es mir, diese Streifen auf der einen Seite gleichmäßig mit einem Rußüberzug zu versehen und dieselben an den beiden nach innen hervorragenden Kupferdrähten, welche man in dem Rahmen *L* (Fig. 2) erblickt, festzulöthen.

Die Länge des Streifchens zwischen den Löthstellen beträgt 14 mm; der Widerstand würde also, wenn alle Dimensionen und das Leitungsvermögen ganz genau bestimmt wären, gleich  $\frac{0,014}{0,3 \times 0,002 \times 7,4} = 3,15$  Siemens'schen Einheiten sein.

Ich habe zwei Sätze verfertigt, für deren Widerstände experimentell gefunden wurde:

erster Satz  
3,04 und 3,03 Ohm

zweiter Satz  
2,00 und 2,80 Ohm,

was also der Schätzung genügend entspricht.

Der zweite Satz kam bei den Versuchen zur Anwendung und diente während mehrerer Monate, ohne sich merklich zu ändern.

### b) Die Kompensationswiderstände.

Mit diesem Namen werde ich die in den beiden anderen Zweigen der Wheatstone'schen Kombination einzuschaltenden Widerstände andeuten, deren Verhältniß man in der Art muß reguliren können, daß durch das in der Brücke befindliche Galvanometer kein Strom hindurchgeht.

Diese Widerstände sollen selbstverständlich mit gleich großer Sorgfalt wie die zwei Bolometerstreifen gegen ungleichmäßige Temperaturschwankungen geschützt sein; denn jede noch so geringfügige Aenderung ihrer Proportion zeigt sich sofort am Galvanometer. Dieselben sind deshalb in einen mit Flüssigkeit gefüllten Zinktroge (Fig. 3) eingesetzt. Einen horizontalen Schnitt jenes Troges in dem von der punktierten Linie *h* angedeuteten Niveau giebt die Fig. 4.

Die beiden von den Metallstücken *V* und *W* des Bolometers kommenden Stromzweige treten hinein mittelst der isolirt durch die Wand des Troges geführten kupfernen Klemmschrauben *p* und *q*, an denen zugleich die Galvanometerdrähte *g* befestigt sind. Von *q* aus leitet ein dickes Kupferband den Strom zu dem Ende *d* einer Quecksilberrinne *k*<sub>1</sub>, welche durch einen mittelst des Schiebers *S*<sub>1</sub> (Fig. 3) verstellbaren Bügel *b* aus Platin mit einer daneben liegenden Quecksilberrinne *k*<sub>2</sub> in Verbindung steht. Die Rinnen sind in Hartgummi eingeschabt. Von *e* kommend, setzt sich der Strom fort durch einen ziemlich dünnen Platindraht, der längs der vertikal gestellten Hartgummiplatte *f* einige Mal hin- und hergeführt ist und bei *i* endet. Der bei *p* in den Trog hineintretende andere Zweigstrom fließt durch ein Kupferband sogleich zur Ebonitplatte und längs dieser durch einen gleich langen Platindraht hin und her, bis er den Punkt *j* erreicht, von welchem aus ein Platindraht straff bis *i* gespannt ist. Die beiden Zweigströme vereinigen sich irgendwo in jenem Drahte *ij* und werden von dorthier durch das verschiebbare Quecksilbernäpfchen *k'*, den Schieber *S*<sub>2</sub> (Fig. 3) und den Kupferdraht *l* zu der Batterie zurückgeführt. Es erhellt, daß bei dieser Einrichtung das Verhältniß der beiden Widerstände innerhalb weiter Grenzen abgeändert werden kann, indem man das Quecksilbernäpfchen *k'* längs *ij* versetzt. Eine genaue Abgleichung ist ermöglicht durch Verschiebung des Bügels *b*, was die eine der beiden Strombahnen ein wenig länger oder kürzer macht.

Die Libelle *n* ist in der Art befestigt, daß die Blase in der Mitte steht, wenn der Boden der Quecksilberinnen horizontal ist.

Widerstandsabgleichungen in der Wheatstone'schen Drahtkombination geschehen am genauesten, wenn in den sechs Linien des vollständigen Vierecks die Widerstände einander gleich sind. Diesen Fall habe ich annähernd verwirklicht.

Die Figur 5 gibt eine schematische Darstellung des Stromkreises; es ist darin

$$\begin{aligned} Up &= 2,90 + 0,095 = 2,995 \text{ Ohm bei } 10^0 \text{ C.} \\ Uq &= 2,90 + 0,095 = 2,985 \quad " \quad " \quad " \\ pj &= 2,019 \quad " \quad " \quad " \\ qi \text{ (ohne Queck-} \\ &\quad \text{silberrinnen)} = 1,974 \quad " \quad " \quad " \\ ij &= 0,404 \quad " \quad " \quad " \end{aligned}$$

und es folgt, daß  $pk'$  und  $qk'$  jede ungefähr 2,2 Ohm betragen werden.

Die Widerstände in dem Troge sind also etwas kleiner ausgefallen als diejenigen im Bolometer; es ist jedoch höchst zweifelhaft, ob unter den gegebenen Bedingungen ein Nachtheil daraus entspringt.

Der Einstelldraht ist 365 mm lang; eine Verschiebung des Quecksilbernäpfchens  $k'$  um 1 mm vergrößert also den einen Widerstand um 0,0011 Ohm und verringert den anderen um gleich viel.

Wenn der Bügel  $b$  um 300 mm verschoben wurde, ergab sich eine Widerstandsänderung von 0,0125 Ohm; jedem mm entspricht also 0,00004 Ohm. Der Schieber  $S_1$  (Fig. 3), an dem  $b$  nichtleitend verbunden ist, kann, um eine möglichst feine Einstellung zu erzielen, mittelst einer Mikrometerschraube gegen den festzuklemmenden Schlitten  $S_1$  verschoben werden. Man ist dadurch in den Stand gesetzt, den Widerstand auf Milliontel eines Ohm abzugleichen. Die Messinglineale, längs denen  $S_1$  und  $S_2$  laufen, sind durch Ebonitstücke von dem Zinktrog isolirt.

Um die beiden langen Platindrähte und vor Allem die Kontaktstellen heterogener Metalle innerhalb des Troges auf gleicher Temperatur zu erhalten, wurde letzterer mit einer Flüssigkeit gefüllt, welche bei einem äußerst geringen Leitungsvermögen für Elektrizität womöglich eine große Wärmeleitungsfähigkeit, genügende Beweglichkeit und eine beträchtliche spezifische Wärme besitzen sollte. Die der gleichzeitigen Erfüllung dieser Bedingungen günstigste Flüssigkeit war das Terpentinöl.

### c) Das Galvanometer.

Ich war in der Lage, speziell für den vorliegenden Zweck ein neues Galvanometer auswählen zu können, und aus gewissen Gründen, die ich hier nicht näher zu erörtern brauche, entschloß ich mich, einen Versuch zu wagen mit dem nur noch wenig bekannten Rosenthal'schen Mikrogalvanometer. In der ursprünglichen Gestalt trug dieser Apparat nur eine einzige Magnetnadel und hatte einen Widerstand von 20 Ohm<sup>1)</sup>; er konnte jedoch auch mit einem astatischen Systeme angefertigt werden, und die Einrichtung war derart, daß die Drahtspulen sehr leicht durch andere ersetzt werden konnten. Ich bestellte deshalb ein solches astatisches Galvanometer mit 2 Drahtspulensätzen, deren einer einen geringen Widerstand, das heißt, in Uebereinstimmung mit den übrigen Widerständen meines Stromkreises, etwas weniger als 3 Ohm haben sollte,

<sup>1)</sup> Rosenthal, Wiedem. Ann. XXIII, p. 677.

während der zweite Satz mehrere Hunderte Ohm enthalten mußte, um den Apparat auch zu anderen Zwecken nutzbar machen zu können.

Weil das mir zugeschickte Galvanometer hiernach einigermaßen von der ursprünglichen Konstruktion abweicht, werde ich die charakteristischen Theile kurz beschreiben.

An einem Kokonfaden von 260 mm Länge hängt das astatische System Fig. 6, welches aus zwei S-förmig gebogenen Magnetnadeln besteht. Gegen die flachen Seiten des Systems sind zwei sehr dünne Glimmerplatten angebracht, und oben befindet sich ein dünner Planspiegel von 20 mm im Durchmesser. Die seitwärts hervorragenden Magnetpole können sich nun bewegen innerhalb der vier Drahtspulen, deren zwei in Fig. 7 (ein horizontaler Schnitt des Galvanometers) mit  $r$  und  $r'$  bezeichnet sind; die Glimmerplatten drehen sich dann im Innern zweier sektorförmiger Kammern, wodurch eine sehr gute Dämpfung erzielt wird. Man kann die vier Spülchen hinter einander in den Stromkreis einschalten; der Widerstand beträgt dann 2,747 Ohm.

Die Verbindungen lassen sich aber auch leicht in der Art herstellen, daß die Spulen entweder paarweise oder neben einander von dem Strome durchflossen werden; die gleichen Umschaltungen können auch mit dem zweiten Satze vorgenommen werden, und man hat es deshalb in seiner Macht, diesen Galvanometer je nach den Erfordernissen der auszuführenden Versuche mit sechs verschiedenen Werthen für den inneren Widerstand zu benutzen. Aus der Fig. 7 erhellt weiter, daß es für eine gute Aufstellung des Galvanometers erforderlich ist, dem Spulenträger, der sich drehen läßt, einen solchen Stand zu geben, daß die Magnetpole sich möglichst genau in der Mitte der Spülchen befinden, wenn das Galvanometer in Ruhe ist. Denn falls die Gleichgewichtsstellung diese Bedingung nicht erfüllt, wird ein Strom in der einen Richtung eine größere Ablenkung veranlassen, als ein Strom in der anderen Richtung. Das Aufsuchen jener symmetrischen Stellung hat nun aber einige Schwierigkeiten, weil man den Spulenträger nur aus freier Hand und aufs Gerathewohl drehen kann. Dies könnte man einen Fehler des Instrumentes nennen, dem aber durch Anbringen einer Tangentialschraube leicht abzuhelpen wäre. Ich habe mich indeß mit der aktuellen Lage begnügt und ein für alle Mal durch Ausprobiren den symmetrischen Stand ermittelt.

Die Glasskala ist 1 m lang und in Millimeter getheilt. Sie ist aufgestellt in einem Abstände von 6,5 m vor dem Galvanometer, so daß, wenn das in dem Galvanometerspiegel erblickte Bild der Skala sich um einen Theilstrich verschiebt, die Magnetnadeln um 16" abgelenkt sind. Die Beleuchtung geschieht mittelst einer kleinen Petroleumlampe und eines unmittelbar hinter der Skala befindlichen Hohlspiegels von 0,6 m im Durchmesser, welcher ein Bild der Flamme auf dem Galvanometerspiegel entwirft. Von dort aus gesehen ist also der ganze Hohlspiegel, somit auch die Glasskala hell beleuchtet. Das Licht ist so stark, daß man in dem 3 m vom Galvanometer entfernten Ablesefernrohr die Millimetertheilung deutlich sehen und Zehntel abschätzen kann, selbst wenn die Sonne in das Zimmer hinein scheint und man beide Augen offen hält.

Es versteht sich, daß nur der gerade vor dem Spiegel befindliche Theil der Skala, welcher 60 mm umfaßt, zur Anwendung kommen kann.

In passender Entfernung von dem Galvanometer ist ein Magnetstab aufgestellt, um die Empfindlichkeit reguliren und den Gleichgewichtsstand beliebig wählen zu können.

Nach gehöriger Abgleichung der Kompensationswiderstände wird die Nadel des in die Brücke eingeschalteten Galvanometers eine gewisse Stellung einnehmen, die wir den Nullstand nennen wollen; nur in dem idealen Falle, daß absolut kein Strom durch die Brücke hindurchgeht, wird dieser Nullstand mit der Gleichgewichtslage zusammenfallen. Weil durch die übrigen Zweige der Leitung ein ziemlich starker Strom fließt, darf man bei der großen Empfindlichkeit des Galvanometers erwarten, daß der Nullstand langsamen Schwankungen ausgesetzt sein wird, und es würde beschwerlich sein, denselben jedesmal der Gleichgewichtslage möglichst nahe bringen zu müssen. Damit es nun gleichgültig sei, von welchem Nullstande aus die durch Bestrahlung des Bolometers verursachten Ablenkungen gezählt werden, ist es erforderlich und ausreichend, daß man die Ablenkungen als den Stromstärken vollkommen proportional betrachten darf; ich mußte mich also von dieser Proportionalität überzeugen.

Es wurde zu dem Zwecke der Strom eines Daniell'schen Elementes durch einen Widerstandskasten und eine Quecksilberrinne geleitet. In letztere tauchten, mit Einschaltung eines Kommutators, die Galvanometerdrähte an zwei Stellen, zwischen denen der Widerstand 0,0005 Ohm betrug. Auch in der Hauptleitung befand sich ein Stromwender.

Wenn nun der Widerstand der Hauptleitung auf Werthe, deren Verhältniß wie  $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} \dots : \frac{1}{15}$  war, abgeglichen wurde, sollten die entsprechenden Stromstärken sich verhalten wie  $1 : 2 : 3 \dots : 15$ . Um von der mit diesem Galvanometer zu erreichenden Genauigkeit eine Idee zu geben, folgen hier die Ergebnisse der Prüfung.

Widerstand	Stromstärke	Ablenkung		Differenz	Widerstand	Stromstärke	Ablenkung		Differenz
		beobachtet	berechnet				beobachtet	berechnet	
168	15	269 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	268 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>	+ 1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	360	7	125	125 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>	— <sup>1</sup> / <sub>8</sub>
180	14	250 <sup>5</sup> / <sub>8</sub>	250 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	+ <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	420	6	107	107 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	— <sup>1</sup> / <sub>4</sub>
193,8	13	233	232 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	+ <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	504	5	89 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>	89 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	— <sup>1</sup> / <sub>4</sub>
210	12	214 <sup>7</sup> / <sub>8</sub>	214 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	+ <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	630	4	72	71 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	+ <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
229,1	11	196 <sup>7</sup> / <sub>8</sub>	196 <sup>5</sup> / <sub>8</sub>	+ <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	840	3	53 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	53 <sup>5</sup> / <sub>8</sub>	— <sup>1</sup> / <sub>8</sub>
252	10	178 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	178 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	— <sup>1</sup> / <sub>8</sub>	1260	2	35 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	35 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	0
280	9	161	160 <sup>7</sup> / <sub>8</sub>	+ <sup>1</sup> / <sub>8</sub>	2520	1	17 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>	17 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>	
315	8	142 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	143	— <sup>1</sup> / <sub>2</sub>					

Die zweite Spalte giebt die Verhältnißzahlen der Stromstärken, die dritte enthält die Mittel aus 4 Ablenkungen, 2 links und 2 rechts, welche niemals um mehr als 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Skalentheilchen verschieden waren. Jene Unterschiede rührten hauptsächlich von einer langsamen Wanderung der Gleichgewichtslage her, welche kleinen Aenderungen in der magnetischen Deklination und Horizontalintensität zuzuschreiben war, jedoch während der dieser Versuchsreihe gewidmeten 3 Stunden sich kaum auf 14 Skalentheilchen belief. In der vierten Spalte findet man die Vielfache der Zahl 17<sup>1</sup>/<sub>8</sub>, in der

fünftens die Differenzen der so berechneten Ablenkungen mit den beobachteten. Daß die Differenzen im Anfange alle positiv sind, hat seinen Grund in der Anfangs etwas größeren Wirksamkeit der Säule; denn eine am Schlusse ausgeführte Wiederholung der ersten Messung ergab  $267\frac{1}{2}$ , also eine Differenz von  $-\frac{5}{4}$ .

Eine vollkommene Proportionalität zwischen Ablenkung und Stromstärke erscheint somit garantirt.

Die Empfindlichkeit in absolutem Maß auszudrücken, gestattet jede einzelne dieser Beobachtungen.

Wählen wir z. B. den Fall, in welchem die Ablenkung  $53\frac{1}{2}$  mm war. Die Potentialdifferenz zwischen den Punkten, wo die Galvanometerdrähte eingetaucht waren, betrug damals ungefähr  $\frac{0,0005}{840} \times$  die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes, d. i. annähernd  $\frac{0,0005}{840}$  Volt. Setzen wir den Widerstand in dem Galvanometer

nebst Zuleitungsdrähten gleich 3 Ohm, so ergibt sich für die Stromstärke  $\frac{0,0005}{840 \times 3} = 0,000\,000\,198$  Ampère, es entspricht also einer Ablenkung von 1 mm  $0,000\,000\,008\,7$  Ampère.

Bei Langley gab  $0,000\,000\,000\,5$  Ampère einen Ausschlag von 1 Skalenthcilchen; der Widerstand seines Galvanometers betrug denn aber auch 20 Ohm, so daß er einen größeren Potentialunterschied brauchte als ich, damit ein Strom von gleicher Intensität die Brücke durchfloß. Ihm war es nicht gelungen, unter den käuflichen Galvanometern eines aufzufinden, das Stromschwankungen von weniger als  $0,000\,000\,1$  Ampère mit Sicherheit nachzuweisen fähig war. Rosenthal's Mikrogalvanometer stellt also eine wesentlich günstige Ausnahme dar.

Es ist klar, daß bei einem so empfindlichen Apparate eine Vorrichtung für Nebenschaltungen unentbehrlich war, und daß zugleich alle möglichen Vorsichtsmaßregeln genommen werden mußten, um dem Auftreten von Thermoströmen vorzubeugen. Diese Vorsorgen bestanden darin, daß die ganze Leitung zwischen  $U$  und  $k'$  (Fig. 5), insofern dieselbe mit der Atmosphäre in direkter Berührung war, aus Kupfer angefertigt wurde; Kontakte heterogene Metalle fanden sich (außer im Innern des Bolometers, wo dieselben genügend geschützt waren) nur innerhalb des mit Terpentinöl gefüllten Troges und im Galvanometer. Letzteres wurde deswegen, unterhalb des Spiegels, in einen mit Pappe umklebten gläsernen Cylinder gehüllt, wodurch stellenweise Temperaturänderungen, welche von Strahlung oder Luftströmungen herrühren konnten, sehr geschwächt wurden. Auch die Nebenschaltungen, in Fig. 5 mit  $n$  bezeichnet, und der daran verbundene Stromwender waren ganz aus Kupfer gearbeitet. Als Nebenschließung konnten mittelst eines Stöpsels Widerstände von  $0,003$ ,  $0,030$  oder  $0,333$  Ohm eingeschaltet werden; auch der Kommutator ward gestöpselt und diente zugleich als Stromschlüssel.

#### d) Die Batterie und der Hauptstrom.

Eine sehr konstante Batterie ist absolut unentbehrlich. Mit Grove'schen Elementen hat es mir nicht gelingen wollen, den Galvanometer auch nur einige Minuten in Ruhe zu erhalten: in kurzer Frist war immer die ganze Skala aus dem Gesichtsfelde verschwunden.

Die Ursache liegt auf der Hand. Wenn die Stromstärke sich ändert, wird dadurch die Temperatur der Stromleiter und vor Allem der Bolometerstreifen beeinflusst; weil nun letztere nicht vollkommen identisch sind, ändert sich ihr Widerstandsverhältniß und es entsteht „drift“ im Galvanometer. Eine Batterie von 12 Meidinger'schen Elementen, deren je 6 neben einander geordnet waren, kam dem Ziele näher. Der Widerstand dieser Batterie betrug 3 Ohm, die elektromotorische Kraft 2 Volt. Dieselbe ist während mehrerer Monate unaufhörlich in Thätigkeit gewesen, und die Stromstärke hat sich merklich konstant erhalten. (Jedesmal nach Beendigung der Messungen wurde der Strom nicht unterbrochen, sondern nur geschwächt, damit nicht das  $Cu SO_4$  in das  $Mg SO_4$  diffundirte). Die Intensität des Hauptstromes konnte beliebig regulirt werden mit Hülfe eines eingeschalteten Stöpselrheostates  $R$  (Fig. 5) und beurtheilt aus der Ablenkung einer Tangentenbussole  $T$ , welche an zwei Punkten des Hauptstromes als Nebenschließung angebracht war, deren Abstand man in der Art wählte, daß passende Ausschläge erfolgten. Die bei den Beobachtungen am meisten benutzte Stromstärke war ungefähr 0,133 Ampère.

#### e) Das Spektrometer.

Als ich das Vornehmen faßte, eine Untersuchung über die spektrale Vertheilung der Wärme dunkler Quellen anzustellen, war mir in Betreff der Wellenlängen solcher Strahlen noch gar nichts bekannt; und ich meinte also, mich der Arbeit unterziehen zu müssen, mittelst eines großen Rowland'schen Diffractionsspiegels, wie Langley einen zur Ausmessung des Sonnenspektrums benutzt hatte, den Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Brechbarkeit jener Strahlen zu ermitteln. Ich trat deshalb in Korrespondenz mit Herrn J. A. Brashear, damals in Pittsburgh, der die Lieferung von „Rowland's concave gratings“ übernommen hatte. Er berichtete mir über die vorhandenen Exemplare, schrieb aber, daß Prof. Rowland Bedenken machte, ein Gitter mit weniger als 300 Linien pro Millimeter anzufertigen „because he did not like to make deep curves“; während ich deren höchstens 150 gewünscht hätte, weil sonst Strahlen von großer Wellenlänge nicht interferiren würden. Es war mir damals schon bekannt, daß für Prof. Langley Gitter mit einer so geringen Linienzahl ausgeführt waren, und ich hoffte also, Herrn Brashear immerhin noch zu der Lieferung einer solchen Platte bewegen zu können.

Kurz darauf erschien aber die vortreffliche Arbeit Langley's<sup>1)</sup>, in welcher die Dispersionskurve für Steinsalz bis 5,3 bestimmt war; ich durfte mich somit dieses Theiles der Aufgabe, welcher gewiß der schwerste gewesen wäre, für entledigt rechnen und mich auf das prismatische Spektrum beschränken.

Entsprechend den Dimensionen der größten aus den Werkstätten der Herren Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. Höhe zu beziehenden Steinsalzpräparate, ließ ich also ein Spektrometer konstruiren, das im Stande sein sollte, das ganze Bolometer, dessen Gewicht 2 kg belief, auf dem beweglichen Arme zu tragen, ohne beträchtlich

<sup>1)</sup> Langley, Phil. Mag. Aug. 1886.

durchzubiegen. Als Grundlage für diesen Apparat wurde der Fuß und der Azimuthalkreis eines alten astronomischen Universalinstrumentes von Troughton & Simms benutzt.

An die Säulen *A* und *A'* (Fig. 8), welche die Achse des Vertikalkreises getragen hatten, wurden einige zu einem starken Gerippe verbundene Metallstäbe angebracht, die zusammen den Bolometerarm bilden sollten. Der Horizontalkreis, dessen Durchmesser 380 mm betrug, war von 5' zu 5' getheilt und zwei mit Fadenmikrometern ausgerüstete an den Säulen befestigte Mikroskope gestatteten auf 1" genau abzulesen.

In einem Abstände von einigen Centimetern außerhalb des Kreises, aber durch ein Metallstück unbeweglich damit verbunden, befindet sich eine starke vertikale Säule. In der Figur ist diese Säule nicht sichtbar; dieselbe steht links außer der Zeichnung und trägt auf dem eisernen Stabe *B*, dessen Querschnitt T-förmig ist, alles dasjenige, was zum Kollimator gehört. An erster Stelle die Spaltvorrichtung.

Die beiden Spaltwände, welche in der gebräuchlichen Weise mittelst Schraube und Feder gegen einander verstellt werden können, bestehen aus zwei kleinen Messinggefäßen, deren jedes mit zwei Röhrchen so versehen ist, daß Wasser hindurchfließen kann.

Diese Fürsorge war erforderlich, damit man Gewißheit hatte, daß die Umgebung des Spaltes nicht durch die ganz in der Nähe gestellten Wärmequellen permanent erwärmt wurde. Längs der Messingplatte, welche an der der Kollimatorlinse zugewandten Seite die Spaltgefäße trägt, kann sich auf der anderen Seite ein metallener Doppelschirm, durch welchen ebenfalls Wasser strömt, hin und her bewegen; derselbe schließt, von einer Spiralfeder nach einer Seite gezogen, die Spaltöffnung ab. Den Schirm durchsetzt aber ein vertikaler Schlitz, welcher gerade vor den Spalt kommt, sobald man den Schirm, der Wirkung der Feder entgegen, seitwärts zieht. Die ganze Vorrichtung kann man längs dem Stabe *B* vor- und rückwärts schieben, um dieselbe in den Brennpunkt der Kollimatorlinse zu bringen.

Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, die Steinsalzpräparate gegen die korrodirende Wirkung der Luftfeuchtigkeit zu beschützen. Da Prisma und Linsen während Monate in Bereitschaft stehen sollten, war dies unbedingt nothwendig; und es hat mir denn auch gelingen mögen, solche Maßregeln zu treffen, daß die Präparate in 6 oder 7 Monaten nur ein einziges Mal aufs Neue polirt zu werden brauchten. Das Prisma und die Linsen befinden sich nämlich innerhalb eines Messingcylinders (Fig. 9), einer Art Trommel, der auf den genau in der Mitte des Instrumentes an dem Bolometerarm befestigten kreisförmigen Boden *C* (Fig. 8) mit luftdichtem Verschlusse aufgeschraubt werden kann. Dieser Boden trägt an der Seite des Bolometers den Halter *d* der Objectivlinse, und in der Mitte einen kleinen drehbaren Tisch *e*, auf dem das Prisma fest aufgeklemmt wird. Dieser Tisch ist mittelst einer einfachen Stabvorrichtung *lmn* in der Art mit einem Punkte *p* des Bolometerträgers und einem Punkte *q* des Kollimatorträgers verbunden, daß er immer einen halb so großen Winkel als der Bolometerträger durchläuft. Also wird das Prisma, wenn es einmal für eine bestimmte Strahlengattung auf die Minimalablenkung eingestellt ist, für alle möglichen anderen Strahlen diese Stellung beibehalten.



Ferner enthält noch der Boden eine längliche gekrümmte Oeffnung  $oo'$ , welche unten bedeckt wird durch eine aufgeschliffene, an dem Kollimatorträger verbundene Platte  $P$  und bei jeder Stellung des beweglichen Armes verschlossen bleibt. Auf jener Platte und durch die Oeffnung hindurchgeführt, befindet sich nun der Träger  $d'$  der Kollimatorlinse. Letztere steht also auch innerhalb des Cylinders, theilt aber seine Bewegung nicht.

Der Cylinder besitzt, dem Bolometer zugewandt, einen flachen viereckigen Ansatz (Fig. 9), welcher mit einer kreisförmigen, der Objektivlinse entsprechenden Oeffnung versehen ist, die durch Hineinschieben einer Spiegelplatte gut verschlossen werden kann.

An der Seite des Kollimators ist gleichfalls eine Oeffnung in die Cylinderwand geschnitten; dieselbe ist aber horizontal gestreckt, so daß ein Theil davon immer dem Kollimator gerade zugewandt ist, welchen Stand zwischen  $0^\circ$  und  $45^\circ$  der Bolometerträger auch haben möge. Die ganze Oeffnung bleibt indessen fortwährend verschlossen durch eine der Cylinderwand entsprechend gekrümmte federnde Platte (Fig. 10), welche mittelst der Feder  $v$  und  $v'$  an dem Kollimatorträger befestigt ist und gegen den Cylinder geprefst wird. Ebenso wie der Cylinder besitzt auch diese Platte einen mit kreisförmiger Oeffnung und Spiegelplatte versehenen quadratischen Ansatz, welcher sich hier selbstverständlich gerade vor der Kollimatorlinse befindet. Der Cylinder ist oben mittelst eines aufgeschliffenen Deckels verschlossen; wenn man diesen entfernt, sind die Steinsalzpräparate bequem zugänglich. Ein auf dem Boden  $C$  hingestelltes kleines Gefäß enthält Stückchen Kalihydrat, welche, mitunter durch neue ersetzt, das Innere der Trommel in trockenem Zustande erhalten.

Die zwei Linsen und das Prisma befinden sich also innerhalb eines Raumes, der von der freien Luft getrennt bleibt; trotzdem bewegt sich aber die eine Linse mit dem Bolometerarm, bleibt die andere in Ruhe, und nimmt das Prisma immer automatisch die Stellung der Minimalablenkung ein.

Auf den leuchtenden Theil des Spektrums kann man visiren, ohne die Spiegelplatten zu entfernen; dieselben müssen aber während der Beobachtungen im dunkeln Spektrum hinaufgezogen sein. Letzteren Falls würden die Steinsalzpräparate den Luftströmungen ausgesetzt sein. Es kann aber auch dann nur wenig Umlauf feuchter Zimmerluft im Cylinder stattfinden, weil zwischen diesen, den Bolometer und die Spaltvorrichtung Messingröhren angebracht sind, welche die Bahn der Strahlen umschließen. Die Röhren sowie der Cylinder sind innen geschwärzt.

#### f) Die Steinsalzpräparate.

Dieselben rühren, wie schon erwähnt, aus der Fabrik der Herren Dr. Steeg und Reuter, Homburg v. d. Höhe, her. Die Höhe des Prismas beträgt 52 mm, die Seite 40 mm, während die Linsen einen Durchmesser von 60 mm und Krümmungsradien von 30 mm besitzen. In einem Steinheil'schen Spektroskope, das durch Anbringen eines guten Theilkreises mit drei Nonien einstweilig zum Spektrometer eingerichtet war, zeigte das Prisma die vornehmsten Fraunhofer'schen Linien sehr deutlich, obgleich

nicht ganz so scharf wie ein Glasprisma. Bei der Bestimmung des brechenden Winkels stieß ich aber auf eine Schwierigkeit: es ergab sich, daß das Prisma keinen bestimmten brechenden Winkel besaß, denn die Seitenflächen waren einigermaßen konvex. Nachdem diesem Uebelstande abgeholfen und die Flächen sorgfältig aufpolirt waren<sup>1)</sup>, entsprach das Prisma jeder billigen Forderung. Der brechende Winkel betrug jetzt  $59^{\circ} 53' 20''$ , und als Mittel aus je zwei Beobachtungen fand ich für die Brechungskoeffizienten einiger Fraunhofer'schen Linien bei  $10^{\circ}$  C. die in der zweiten Spalte nachfolgender Tabelle aufgeführten Werthe. Die erste Spalte enthält die gefundenen Ablenkungswinkel. Um die guten Eigenschaften des Prismas in die Augen springen zu lassen, sind in der dritten und vierten Spalte die Stephan'schen Werthe der Indices für zwei verschiedene Temperaturen mit aufgenommen.

Ablenkungswinkel bei $10^{\circ}$ C.	Brechungs- verhältniß bei $10^{\circ}$ C.	Brechungsverhältniß nach Stephan	
		bei $17^{\circ}$ C.	bei $22^{\circ}$ C.
C $40^{\circ} 39' 13''$	1,54074	1,54050	1,54032
D $40^{\circ} 58' 53''$	1,54440	1,54418	1,54400
E $41^{\circ} 24' 40''$	1,54918	1,54901	1,54882
b $41^{\circ} 29' 48''$	1,55012		
F $41^{\circ} 47' 36''$	1,55341	1,55324	1,55304
G $42^{\circ} 32' 15''$	1,56159	1,56129	1,56108

Wie man sieht, übersteigen die Zahlen der zweiten Spalte die Stephan'schen um ungefähr so viel, als wegen des Temperaturunterschiedes zu erwarten ist.

Als Krümmungsradius der Linsen ist 300 mm angegeben. Die Brennweite für Natriumlicht würde sich also aus der Formel

$$\frac{1}{f} = (n - 1) \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) = 0,5444 \times \frac{2}{300}$$

berechnen zu

$$f = 275,53 \text{ mm.}$$

Die Beobachtung ergab  $f_b = 276 \text{ mm.}$

Die Lokalität gestattete nicht, Sonnenlicht in das Spektrolometer leicht hineinzuwerfen; ich habe mich deshalb nicht davon überzeugen können, ob die Steinsalzlinsen

<sup>1)</sup> Zum Planschleifen der konvexen brechenden Flächen benutzte ich feinstes aufgespanntes Schmirgelpapier. Das Poliren geschah auf einer mit Kattun überzogenen Spiegelplatte mittelst Zinnasche, die mit absolutem Alkohol mäßig angefeuchtet war. Unter stets verminderndem Drucke bewegte ich das Prisma in alle Richtungen über diese Oberfläche, bis der Alkohol fast völlig verdampft war. Die Bearbeitung gelang am besten im direkten Sonnenlichte; die mit dem Präparate in Berührung kommenden Finger waren mit Kautschuk überzogen.

Der Fortschritt der Arbeit wurde beurtheilt, indem man jedesmal das Prisma auf das Spektroskop hinstellte und das reflektirte Bild des Spaltes betrachtete. Solange man, um dieses scharf zu erblicken, das auf parallele Strahlen eingestellte Fernrohr noch ausziehen mußte, war die Konvexität noch nicht gewichen.

Die Linsen wurden in gleicher Weise polirt; die dabei benutzte Schleifschale war aus Holz und mit Kattun bekleidet.

in Vereinigung mit dem Prisma die Fraunhofer'schen Linien zu zeigen fähig waren; von einem durch eine Natriumflamme beleuchteten Spalte aber, dessen Breite weniger als  $\frac{1}{20}$  mm betrug, entwarf der Steinsalzsatz ein reines, scharf begrenztes Bild, ungeachtet der großen Dimensionen der Linsen.

Es hat mir indess nicht gelingen mögen, die beiden D-Linien zu trennen; vielleicht weil die Vergrößerung des kleinen Fernrohrs im Bolometer zu gering war.

### g) Uebersicht von der Aufstellung der Apparate.

Die Fig. 11 stellt einen Plan des Arbeitszimmers dar.

Mit den Buchstaben *A*, *B*, *C*, *D* und *E* sind fünf vollständig vom Fußboden isolirte Steinpfeiler bezeichnet. *A* trägt das Galvanometer, *E* die Skala *S* mit dem großen hinter gestellten Hohlspiegel; in *v* ist die Flamme, von welcher der Spiegel ein Bild auf dem Galvanometer entwirft. Das Ablesefernrohr befindet sich auf der Säule *B* und wird durch *k* angedeutet, während die Nebenschaltungen des Galvanometers bei *n* stehen. Auf *C* ruht das Spektrobolometer.

Der zwischen *B* und *C* vor dem Tische *T* sitzende Beobachter muß von jener Stelle aus das Spektrometer bewegen und dessen Stand fortwährend im Auge behalten können. Zu dem ersterwähnten Zwecke ist an der Feinstellschraube des Spektrometers ein langer Schlüssel *r*, wie er bei astronomischen Fernröhren zur Verwendung kommt, befestigt; um der zweiten Forderung zu genügen, steht oben auf der Trommel der Steinsalzpräparate ein total reflektirendes Prisma (Fig. 9), dessen eine Seitenfläche konvex ist und das von dem über dem Pfeiler *D* aufgespannten Drahte *d* auf der Skala *S'* ein Bild entwirft. Die Umgebung des Drahtes *d* ist von einer dahinter gestellten Lampe, deren Strahlen mittelst einer Linse parallel gemacht sind, hell beleuchtet. Wenn das Spektrometer um  $1'$  gedreht wird, verschiebt sich das Bild des Drahtes um genau 2 mm längs der Skala *S'*, weil dieselbe 3,44 m von dem Centrum des Spektrometers entfernt und kreisförmig gebogen ist. Man kann jene Verschiebungen mit Hülfe eines auf dem Tische *T* befindlichen Fernrohres *k'* beobachten. Die Ablesung mittelst der Mikroskope des Spektrometers geschieht nur, um die Anweisungen des Lichtbildes auf der Skala dann und wann zu kontrolliren.

Durch die punktirten Linien ist der Lauf der mehrentheils unter dem Fußboden hingeleiteten Verbindungsdrähte angegeben. Aus der Batterie tretend, geht der Strom zum Kommutator *c*, von dort durch den Rheostaten *R* und den ausgespannten Draht *ef* zum Bolometer. Auf *ef* sind die Zuleitungsdrähte der Tangentenbusssole *T*<sub>1</sub>, welche die Intensität des Hauptstromes angeben soll, als Nebenschaltung angelegt; die Ablesung der Busssole erfolgt mittelst des Fernrohrs *k''* und der Skala *S''*.

Vom Bolometer fließt der Strom durch zwei Drähte (welche zum Zweck möglichst gleichmäßiger Temperatur von einer Bleiröhre umschlossen sind) zu den Klemmschrauben *p* und *q* des Kompensationstrogas, an denen auch die Galvanometerdrähte befestigt sind, und von dort durch den Stromwender *e* zur Batterie zurück.

Neben dem Pfeiler *C* steht nahe bei der Spaltvorrichtung ein starker verstellbarer Dreifuß *V*, auf dem die verschiedenen Wärmequellen nebst zugehörigen Apparaten aufgestellt werden können.

Die Lenkung der verschiedenen Instrumente befindet sich also ganz im Bereiche des Beobachters, während derselbe ruhig hinter seinen Fernröhren sitzt. Es war diese Fürsorge unerlässlich, weil das Auf- und Abgehen von Personen im Zimmer, vor Allem in der Nähe des Bolometers, zu höchst störenden Ablenkungen des Galvanometers Anlaß gab.

Noch sei hier erwähnt, daß nach einem beiläufig angestellten Versuche die Empfindlichkeit des Bolometers per Flächeneinheit annähernd 36 mal größer war, als diejenige der besten in der hiesigen physikalischen Sammlung vorhandenen Thermosäule. Die Empfindlichkeit könnte allerdings noch bedeutend gesteigert werden durch Verstärken des Hauptstromes; es würde dann aber auch der störende Einfluß jeder Schwankung in der Batterie oder in der Temperatur der Stromleiter zunehmen, was eine Verschärfung der Vorsichtsmaßregeln erfordern würde. Zu den meisten Versuchen war indeß selbst eine geringere Empfindlichkeit ausreichend, und empfahl sich diese dann wegen der größeren Gewähr für einen ruhigen Nullstand.

## **B. Beobachtungen.**

### **a) Allgemeine Vorbemerkungen.**

Das Brechungsverhältniß des Steinsalzes ändert sich ziemlich stark mit der Temperatur — einer Zunahme von 5° C. entspricht nämlich beinahe 1' Verminderung der Ablenkung — und da während der ganzen Untersuchung die Zimmertemperatur zwischen 8° C. und 25° C. schwankte, konnten für den Ablenkungswinkel einer bestimmten Strahlengattung Unterschiede von mehr als 3' daraus hervorgehen. Damit nun die bei verschiedenen Temperaturen gemachten Beobachtungen ohne jegliche Reduktion unmittelbar unter einander vergleichbar und zugleich von eventuellen Aenderungen in der Nullstellung des Spektrometers unabhängig seien, verfährt man folgendermaßen.

Zu Anfang jeder Versuchsreihe schraubt man das Bolometer nach oben, bis das kleine Fernrohr in die Höhe der optischen Achse gelangt; hernach sucht man das Bild des durch eine Natriumflamme beleuchteten Spaltes und bringt dasselbe mit dem Visirdrahte zu Koinzidenz. Das Steinsalzprisma ist ein für alle Mal auf die Minimalablenkung eingestellt.

Man notirt die Ablesung der Mikroskope und stellt nun das große auf dem Spektrometer befindliche Glasprisma immer in der Art ein, daß das Bild des Drahtes *d* (Fig. 11) auf der Skala *S'* der Anweisung 40° 58' 53" (d. i. des Deviationswinkels für die Natriumlinie bei 10° C.) möglichst nahekommt. Die Mikroskope geben dann im Allgemeinen einen anderen Stand an; man darf aber erwarten, daß während einer einzigen Versuchsreihe der Unterschied zwischen der Anweisung des Lichtbildes und derjenigen der Mikroskope merklich konstant bleiben wird und kann sich jederzeit durch eine Kontrolablesung davon überzeugen. Da die Aenderung der Dispersion mit der Temperatur vernachlässigt werden darf, sind alle in dieser Weise gemachten Beobachtungen unmittelbar auf 10° C. reduziert.

Nachfolgende Tabelle enthält die Brechungsverhältnisse und Wellenlängen, welche

für das gegebene Prisma den daneben gestellten kleinsten Ablenkungswinkeln bei 10° C. entsprechen.

Minimal- ablenkung bei 10° C.	Brechungs- verhältnifs	Wellenlänge	Minimal- ablenkung bei 10° C.	Brechungs- verhältnifs	Wellenlänge
<i>G</i> 42° 31' 15"	1,56159	0,4307 $\mu$	38° 50'	1,5202	4,00 $\mu$
<i>F</i> 41 47 36	1,55941	0,4800	38 45	1,5193	5,14
<i>b</i> 41 29 48	1,55012	0,5183	38 40	1,5183	5,59
<i>E</i> 41 24 40	1,54918	0,5260	38 35	1,5174	6,04
<i>D</i> 40 58 53	1,54440	0,5889	38 30	1,5164	6,49
<i>C</i> 40 39 13	1,54074	0,6562	38 25	1,5155	6,95
<i>A</i> 40 18 37	1,53692	0,7004	38 20	1,5145	7,41
40 10	1,5353	0,82	38 15	1,5136	7,87
40 5	1,5344	0,86	38 10	1,5126	8,33
40	1,5334	0,91	38 5	1,5117	8,79
39 55	1,5325	0,97	38	1,5107	9,26
39 50	1,5315	1,04	37 55	1,5098	9,73
39 45	1,5306	1,12	37 50	1,5088	10,20
39 40	1,5297	1,22	37 45	1,5078	10,67
39 35	1,5287	1,38	37 40	1,5069	11,14
39 30	1,5278	1,59	37 35	1,5059	11,61
39 25	1,5268	1,86	37 30	1,5049	12,08
39 20	1,5259	2,19	37 25	1,5040	12,55
39 15	1,5249	2,56	37 20	1,5030	13,02
39 10	1,5240	2,96	37 15	1,5020	13,49
39 5	1,5230	3,38	37 10	1,5010	13,96
39	1,5221	3,81	37 5	1,5001	14,43
38 55	1,5212	4,25	37	1,4991	14,90

Die Werthe von  $\lambda$  sind bis 5,14  $\mu$  zwischen den von Langley experimentell ermittelten Zahlen interpolirt und darüber hinaus fortgesetzt in der Unterstellung, daß die Dispersionskurve sich einer geraden Linie nähert. Bei der Interpolation wurde aber zugleich angenommen, die Kurve habe zwischen den von Langley gefundenen Werthen hindurch einen gleichmäßigen Lauf; es folgt daraus, daß z. B. der Strahl, dessen Wellenlänge gleich  $5 \times \lambda D$  ist und für welchen das Brechungsverhältnis 1,5243 gefunden war, eine größere Entfernung von der Kurve zeigt als der von Langley dabei angegebene wahrscheinliche Fehler beträgt. Solange jedoch nicht eine größere Anzahl Punkte der Kurve mit Sicherheit bekannt sind, erschien es mir wünschenswerth, derselben die möglichst einfache Gestalt zu geben, wenn auch diese höchstwahrscheinlich der Wahrheit nicht entspricht. Jene Gestalt ist in Fig. 1, Tafel II dargestellt. Die Ablenkungswinkel sind als Abscissen aufgetragen; die Wellenlänge beträgt an jeder Stelle des prismatischen Spektrums so viel Mikron, als durch die Ordinaten, in Centimetern gemessen, angegeben wird.

Die Spaltweite war bei allen in den folgenden Seiten zu erwähnenden Versuchen 0,3 mm, daß heißt gleich der Breite des Bolometerstreifchens. Die Spaltvorrichtung und das Bolometer wurden beide in einer Entfernung von 286 mm vor der zugehörigen Linse hingestellt, weil dies die Brennweite ist für Strahlen, welche, wie aus vorläufigen Versuchen hervorgegangen war, sich ungefähr in der Mitte der beobachteten Spektralregionen befanden. Eine halbe Stunde vor Anfang der Beobachtungen mußte der Strom auf die gehörige Stärke gebracht werden, damit die nöthigen Temperatúrausgleichungen stattfinden konnten, ehe das Galvanometer in den Stromkreis eingeschaltet wurde.

Bei dieser Einschaltung wird immer eine Nebenschließung dem Galvanometer beigelegt, zuerst diejenige mit  $\frac{1}{1000}$ , dann diejenige mit  $\frac{1}{100}$ , nachher diejenige mit  $\frac{1}{10}$  von dessen Widerstände, und jedesmal bringt man durch Verschiebung des Quecksilbernapfchens  $k'$  die Galvanometernadel der Gleichgewichtslage möglichst nahe. Ist das richtige Verhältniß der Kompensationswiderstände einmal gefunden, so wird meistens beim Anfang einer neuen Versuchsreihe das Anlegen der Nebenschaltung  $\frac{1}{10}$  ausreichen, weil der Temperaturwechsel nur selten so groß ist, daß  $\frac{1}{10}$  des Brückenstromes die Skala aus dem Gesichtsfelde hinauswirft.

Endlich wird die letzte Nebenschaltung aufgehoben und zugeesehen, ob die Nadel in Ruhe bleibt, nachdem man mittelst des Schiebers  $S$ , die feine Einstellung vorgenommen hat. Ist dies der Fall, so darf mit den Beobachtungen angefangen werden; häufig aber wird man in der Hoffnung getäuscht, und dauert es noch eine gute Zeit, ehe das Gleichgewicht der Temperaturen und der Luftschichten eingetreten ist. Auch das Vorübergehen von Fuhrwerk oder von eisernen Dampfschiffen veranlaßt manchmal bedeutenden Aufenthalt, während starke Schwankungen des Erdmagnetismus die Arbeit bisweilen unmöglich machen. Wegen aller dieser Umstände kostet das Erhalten zuverlässiger Resultate viel Zeit; und da ungerechnet die störenden Einflüsse, jede Versuchsreihe an und für sich schon von ziemlich langer Dauer ist, bin ich noch nicht im Stande gewesen, eine sehr große Zahl Beobachtungen zu sammeln. Den Genauigkeitsgrad, zu dem die benutzte Methode führen könnte, wenn man durch Vervielfältigung der Beobachtungen zufällige Fehler eliminirte, habe ich also noch nicht erreicht; wo indess eine gewisse Versuchsreihe einige Mal wiederholt wurde, liefen die Ergebnisse so wenig auseinander, daß der Charakter der Resultate wohl keinem Zweifel unterliegt.

Wenn das Galvanometer genügend ruhig bleibt, kann man den Wasserschirm seitwärts ziehen und somit die Strahlen der Wärmequelle in den Apparat hineintreten lassen. Es ist klar, daß die anfängliche Temperatur des Bolometerstreifchens nichts zur Sache thut; die Galvanometerablenkung wird nur von der hervorgerufenen Zustandsänderung abhängen, welche einfach darin besteht, daß durch den Spaltraum nicht länger die Strahlen des auf Zimmertemperatur erhaltenen, einerseits mit Ruß geschwärzten Schirmes, sondern jetzt diejenigen der hintergestellten Wärmequelle hindurchgehen und auf das Bolometer treffen. Diese einfache Bemerkung ist nicht überflüssig, weil sie gestattet, das Untersuchungsfeld auszudehnen, und da Langley von dieser Sache eine nicht ganz richtige Vorstellung zu haben scheint. Langley nennt nämlich seine

5. Klasse strahlender Körper einen „besonderen Fall“<sup>1)</sup>, weil dabei der Bolometerstreif selbst auf  $-2^{\circ}\text{C.}$  gegen einen Schirm von  $-20^{\circ}\text{C.}$  strahlt; er übersieht aber, daß die Eigenstrahlung des Bolometers auch in allen anderen Fällen stattfindet und daß die Eigenthümlichkeiten des Streifchens, was dessen Emissions- und Absorptionsvermögen anbetrifft, immer auf die Gestalt der erhaltenen Wärmekurve ihren Einfluß gelten lassen, wie auch der durch den Spalt strahlende Körper seiner Temperatur oder seiner Natur nach beschaffen sein möge.

Langley meint ferner, daß es, wenn man eben nicht das Bolometerstreifchen als strahlenden Körper wählen will, unumgänglich sei, das Bolometer auf eine niedrigere Temperatur als diejenige der Wärmequelle zu erhalten. Es besteht aber jene Nothwendigkeit gar nicht. Die beobachtete Wirkung geht lediglich aus der Ungleichheit der in zwei verschiedenen Fällen durch den Spaltraum tretenden Strahlung hervor, daß heißt, indem entweder der Schirm oder die Wärmequelle vor den Spalt hingestellt ist. Von diesem Wärmeunterschiede wird an jeder Stelle des Spektrums das Bolometerstreifchen einen gewissen Prozentsatz absorbiren, und diese Absorptionskoeffizienten charakterisiren das benutzte Streifchen. Dieselben behalten immer den gleichen Werth, unabhängig von der Natur der Wärmequelle; sie sind für jede bestimmte Strahlungsgattung oder jede Stelle des Spektrums dem Streifchen eigentümliche Konstanten. Wenn man diese Koeffizienten nicht kennt, so wird daraus nur folgen, daß die absolute Gestalt der Austrahlungskurven und sogar einigermaßen die Stellen der Maxima ungewiß bleiben; die verschiedenen mit einem und demselben Bolometer erhaltenen Kurven sind indessen untereinander vollkommen vergleichbar.

Stellte man nun, beim Durchlaufen des Spektrums, vor den Spalt z. B. jedesmal erst einen geschwärzten Schirm von  $-100^{\circ}\text{C.}$ , indem man die zugehörige Anweisung des Galvanometers als Nullstand betrachtete, und nachher einen Körper auf  $-10^{\circ}\text{C.}$ , so würden die dabei gefundenen Ablenkungen mit gleichem Rechte ein Bild des Wärmespektrums jener Quelle auf  $-10^{\circ}\text{C.}$  darstellen, als andere Beobachtungen das Spektrum einer Quelle auf  $1000^{\circ}\text{C.}$  zu geben erachtet werden, wenn man den Schirm von  $-100^{\circ}\text{C.}$  jedesmal durch die Quelle von  $1000^{\circ}\text{C.}$  ersetzt. Die Temperatur des Bolometers und seiner ganzen Umgebung beeinflusst das Resultat nicht wesentlich. Nur würde man sagen können, daß die verschiedenen Beobachtungen dann am besten vergleichbar sind, wenn das Bolometer während aller die gleiche Temperatur besaß, weil mit der Temperatur sich höchstwahrscheinlich das selektive Absorptionsvermögen des Bolometerstreifchens ein wenig ändert.

Wie man sieht, erscheint durch die gemachte Bemerkung das Studium der Spektren von Körpern auf Temperaturen, welche von denjenigen der Umgebung nur um wenig verschieden sind, leichter zugänglich. Wegen Ermangelung der Hilfsmittel zur Erreichung sehr niedriger Temperaturen bin ich indess nicht in der Lage gewesen, die Methode auf solche Fälle anzuwenden.

---

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. (6), IX, p. 446 u. 447.

## b. Die Wärmespektra einiger Flammen.

### 1. Die Bunsen'sche Flamme und die Flammen des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds.

Im Gaszustande zeigt die Materie viele ihrer Eigenschaften in einfachster Gestalt; so darf man auch erwarten, daß in jenem Zustande die Moleküle bei Ausführung der sie charakterisirenden Bewegungen einander am wenigsten beeinflussen werden.

Diese Ueberlegung verleiht dem Studium der Emissionsspektra stark erhitzter Gase besonderes Interesse, weil man hoffen darf, große Unterschiede in der Strahlung verschiedener Gase aufzufinden, und hieraus vielleicht die Erkenntniß wichtiger, die Bewegungszustände der Moleküle betreffender Thatsachen hervorgehen könnte.

Es lag nahe, als erstes Beispiel die Flamme eines Bunsen'schen Brenners zu wählen. Das Spektrum derselben zeigte sehr deutlich zwei Maxima: eines bei  $39^{\circ} 13'$  und ein zweites von annähernd der dreifachen Intensität bei  $38^{\circ} 51' 15''$ .

Da es auch zwei Verbrennungsprodukte giebt, Kohlensäure und Wasserdampf, erhob sich die Frage, ob vielleicht jedem derselben eines der beiden Maxima entsprach. Ein Mittel, um sich hiervon zu überzeugen, bestand selbstverständlich in der Untersuchung des Spektrums einer Kohlenoxydflamme, die nur Kohlendioxyd, und einer Wasserstoffflamme, die nur Wasser liefert.

Nachfolgende Tabelle enthält einige der in den drei Spektren gefundenen Ablenkungen neben einander gestellt.

Minimal- ablenkung der Strahlen	Galvanometerausschlag			Minimal- ablenkung der Strahlen	Galvanometerausschlag		
	Bunsen'sche Flamme	Kohlenoxyd- Flamme	Wasserstoff- Flamme		Bunsen'sche Flamme	Kohlenoxyd- Flamme	Wasserstoff- Flamme
$39^{\circ} 40'$	2		1	$38^{\circ} 57' 30''$	41	25	
$39^{\circ} 30'$	$6\frac{1}{2}$		4	$38^{\circ} 55'$	87	57	4
$39^{\circ} 25'$	11		12	$38^{\circ} 52' 30''$	130	81	
$39^{\circ} 20'$	23		23	$38^{\circ} 51' 15''$	144	82	
$39^{\circ} 15'$	47	3	45	$38^{\circ} 50'$	129	76	2
$39^{\circ} 12' 30''$	51	5	48	$38^{\circ} 45'$	52	10	5
$39^{\circ} 10'$	42	4	43	$38^{\circ} 35'$	15	2	8
$39^{\circ} 5'$	22	2	20	$38^{\circ} 20'$	4		$3\frac{1}{2}$
$39^{\circ}$	15	9	8	$37^{\circ} 40'$	4		3

Die angegebenen Zahlen sind mehrentheils aus zwei oder drei Beobachtungen abgeleitet.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Es wäre ohne Interesse gewesen, alle Einzelbeobachtungen gesondert aufzuführen, weil denselben oft ein sehr verschiedenes Gewicht beigelegt werden mußte, und also nicht immer gerade die Mittelwerthe als die wahrscheinlichsten notirt wurden. Wenn der Nullstand des Galvanometers sehr ruhig war, zeigten zwei aufeinander folgende Beobachtungen an demselben Punkte des Spektrums fast niemals einen merklichen Unterschied, so daß man eine dritte Beobachtung unterlassen konnte. Wenn hingegen der Nullstand wegen Temperaturänderung in gleichmäßigem Fortschritte begriffen war, oder wenn Dampfschiffe, Fuhrwerk, Schwankungen im Erdmagnetismus u. s. w., unregelmäßige Störungen veranlassten, konnte das Gewicht einer Beobachtung nur im Augenblicke selbst geschätzt werden, und es wurde demselben unmittelbar Rechnung getragen bei der Entscheidung, ob zur Erreichung des erwünschten Genauigkeitsgrades für die gesuchte Zahl weitere Beobachtungen erforderlich sein sollten.



Das Galvanometer ist so gut wie aperiodisch; die Nadel braucht aber 30 bis 40 Sekunden, um bei der Bestrahlung die neue Lage einzunehmen, und gleich viel Zeit, um nachher zu dem Nullstande zurückzukehren. Stets wird der Ausschlag von der Mitte zwischen dem Nullstande vor und demjenigen nach der Bestrahlung aus gerechnet, und nur wenn der Nullstand gar nicht oder gleichmäßig fortschreitet, kommt die Beobachtung in Betracht. Jede Beobachtung erfordert also, wenn keine Störungen eintreten,  $1\frac{1}{2}$  Minute; und da das ganze Spektrum durchgehend in Intervallen von 5 Bogenminuten untersucht wurde, während in der Umgebung der Maxima zwischenliegende Beobachtungen angestellt werden mußten, nahm jede Versuchsreihe nicht nur viel Zeit, sondern vor Allem viel Gas. Die zur Verfügung stehenden Behälter gestatteten nun nicht, so große Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd vorrätig zu halten, daß während einer Versuchreihe mehr als etwa drei Beobachtungen an jeder Stelle des Spektrums gemacht werden konnten.

Die drei Kurven *a*, *b* und *c* der Fig. 1, Tafel II stellen die in obiger Tabelle enthaltenen Resultate graphisch dar; es sind indessen in der Zeichnung auch zwischenliegende, in der Tabelle nicht aufgeführte Messungen mit eingetragen. Die Kurven sind nicht, damit ein gleichmäßiger Lauf erzielt würde, zwischen den Beobachtungen hindurch gezogen, sondern die gefundenen Zahlen liegen alle auf den Kurven.

Wie ersichtlich, stimmt das Ergebniss ganz gut mit der Vermuthung. Während das Spektrum der Bunsen'schen Flamme zwei starke Erhebungen zeigt, besitzen die Spektren der Kohlenoxydflamme und der Wasserstoffflamme jedes nur ein einziges, bedeutendes Maximum. Dasjenige der Kohlenoxydflamme fällt mit dem zweiten, das der Wasserstoffflamme mit dem ersten Maximum der Bunsen'schen Flamme zusammen, und es zeigt sich also, daß bei der Bildung von Wasser hauptsächlich Strahlen, deren Minimalablenkung in dem benutzten Prisma ungefähr  $39^{\circ} 13'$  beträgt, emittirt werden, während bei der Erzeugung von Kohlensäure vorzugsweise solche Wellen auftreten, deren Ablenkung annähernd  $38^{\circ} 51' 20''$  beträgt. Man beachte, daß in einem der beiden Fälle die Kohlensäure aus der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, im anderen Falle aus der Verbrennung von Kohlenoxyd entstand; die Natur der ausgestrahlten Wärme scheint von diesem Unterschiede nicht merklich beeinflusst zu werden.

Wo die Kurven sehr steil sind, kann selbstverständlich ein Einstellungsfehler von nur wenigen Sekunden einen ziemlich großen Unterschied in der Wärmewirkung mit sich bringen. Aus solchen Fehlern und aus dem Umstande, daß noch nicht alle mögliche Fürsorge, um die Flamme konstant zu erhalten, genommen waren, lassen sich einige Anomalien, wie das Durcheinanderschlingen der Wasserkurven, genügend erklären. Ferner sei bemerkt, daß bei diesen Versuchen, im Gegensatze zu den Verhältnissen bei allen folgenden, Bolometer und Spalt noch nicht auf die Brennweite der mittleren dunklen Strahlen eingestellt waren, so daß das Bolometerstreifen im ganzen dunklen Spektrum nirgend ein scharfes Bild des Spaltes, überall kleine Zerstreungsflächen auffing. Daraus mußte hervorgehen, daß die gefundenen Kurven zu wenig steil ausfielen; wegen ihrer beinahe symmetrischen Gestalt konnte dies aber keinen bedeu-

tenden Einfluß auf die Lage der Maxima ausüben. Später wird man Gelegenheit haben, sich näher davon zu überzeugen.

Die Wärme, welche ich im Spektrum der Bunsen'schen Flamme jenseits des Kohlensäuermaximums beobachtete, und die sich mit kleinen Erhebungen und Senkungen bis an Stellen, wo die Deviation weniger als  $37^\circ$ , das Brechungsverhältniß also weniger als 1,5 beträgt, nachweisen läßt, scheint an die Verbrennung des Wasserstoffs gebunden zu sein; denn die Wasserstofflamme zeigt dieselbe Erscheinung, und auch bei späteren Versuchen habe ich in dem Spektrum der Kohlenoxydflamme keine Wärmestrahlen auffinden können, deren Brechungsverhältniß bedeutend kleiner war als 1,514.

## 2. Die leuchtende Gasflamme.

Eine kleine, spitze, leuchtende Gasflamme zeigte das nachfolgende Spektrum.

Minimal- ablenkung	Galvanometer- ausschlag	Minimal- ablenkung	Galvanometer- ausschlag	Minimal- ablenkung	Galvanometer- ausschlag
$41^\circ$	1	$39^\circ 20'$	209	$38^\circ 50'$	170
$40^\circ 40'$	$2\frac{1}{2}$	$39^\circ 15'$	180	$38^\circ 45'$	53
$40^\circ 20'$	9	$39^\circ 10'$	141	$38^\circ 40'$	26
$40^\circ$	28	$39^\circ 5'$	77	$38^\circ 30'$	15
$39^\circ 50'$	58	$39^\circ$	49	$38^\circ 20'$	8
$39^\circ 40'$	109	$38^\circ 57' 30''$	62	$38^\circ 10'$	9
$39^\circ 30'$	197	$38^\circ 55'$	110	$38^\circ$	7
$39^\circ 25'$	214	$38^\circ 52' 30''$	175	$37^\circ 50'$	7
$39^\circ 22' 30''$	222	$38^\circ 51' 15''$	185	$37^\circ 30'$	$4\frac{1}{2}$

Beachten wir, daß bei etwa  $40^\circ 18'$  die äußersten sichtbaren Strahlen gelegen sind, so ergibt sich aus diesen Zahlen sofort, wie sehr die Kenntniß bloß des leuchtenden Spektrums der infrarother Strahlung in Bedeutung nachsteht, wenn es sich darum handelt, in die Natur der eine Flamme charakterisirenden Bewegungen einen Einblick zu erhalten.

Man sieht, daß bei  $38^\circ 51' 20''$  wiederum deutlich eine Erhebung zum Vorschein tritt; entsprechend den vorhergehenden Versuchen dürfen wir dieselbe der Kohlensäurebildung zuschreiben. Nicht so augenscheinlich ist aber das der Wassererzeugung zugehörige Maximum. Indessen vermag man bei der Betrachtung der graphischen Darstellung *d*, Fig. 1, Tafel II, auch letzteres ganz gut zu erkennen. Es zeigt nämlich die Kurve eine ziemlich starke Ausbiegung zwischen  $39^\circ 5'$  und  $39^\circ 20'$ , also gerade an dem Orte, wo das Ausstrahlungsmaximum des Wassers sich befinden soll.

Die hauptsächlichste Wärmestrahlung geht aber von den glühenden Kohlen-theilchen aus. Setzen wir, daß die gleichmäßig fortschreitende punktirte Linie, welche unterhalb der Beobachtungskurve muthmaßungsweise gezogen ist, die von jenen Kohlen-theilchen ausgestrahlte Wärme darstellt (und andere Versuche haben gezeigt, daß die Ausstrahlungskurven fester Substanzen eine ähnliche Gestalt besitzen), so sieht man die beiden dem Wasser und dem Kohlendioxyde zugehörigen Maxima deutlich über

diese Kurve hervorragen. Sogar zeigt die gefundene Kurve ein zunehmendes Wachsen der Ordinaten bei  $39^{\circ} 25'$ , dafs heißt gerade dort, wo die Ausstrahlungskurve der glühenden Kohlentheilchen aller Wahrscheinlichkeit nach ihr Maximum erreicht und also der Abscissenachse parallel läuft. An jener Stelle sollen nun auch wirklich die Ordinaten der Wasserkurve in zunehmendem Wachsen begriffen sein; dieselben erscheinen also zu den Ordinaten der Kohlenkurve einfach addirt.

Die erwähnten Versuche deuten darauf hin, dafs man in dem Wärmespektrum einer Flamme sowohl die Verbrennungsprodukte als die in der Flamme glühenden Körper an der Gestalt der Ausstrahlungskurve wird erkennen können.

### 3. Die Flammen des Schwefelkohlenstoffes, des Schwefeldampfes und des Schwefelwasserstoffes.

Jetzt brachte ich vor den Spalt eine kleine, nach Art gewöhnlicher Alkoholampfen eingerichtete Schwefelkohlenstofflampe, in der aber der Docht von einer längeren Röhre umschlossen war, damit nicht der so flüchtige Schwefelkohlenstoff sich im Reservoir entzündete.

Der Vermuthung nach sollte ich hier zwei Maxima finden: eines der Kohlensäure angehörig, bei  $38^{\circ} 51' 20''$ , und ein anderes, das die Natur der bei der Bildung des Schwefeldioxydes ausgestrahlten Wärme offenbaren mußte. Das Ergebnifs entsprach der Erwartung nicht vollständig: ich fand nämlich vier Maxima. Um die Bedeutung jener Erhebungen näher zu erörtern, habe ich den Versuch unter verschiedenen Umständen wiederholt und erhielt, der Hauptsache nach, folgende Zahlen.

Minimal- ablenkung	Schwefelkohlenstofflampe			Minimal- ablenkung	Schwefelkohlenstofflampe		
	I	II	III		I	II	III
$39^{\circ} 20'$	3	2		$38^{\circ} 30'$	$3\frac{1}{2}$	2	
$39^{\circ} 15'$	10	7		$38^{\circ} 20'$	3	2	
$39^{\circ} 10'$	9	6		$38^{\circ} 10'$	40	15	
$39^{\circ} 5'$	6	4		$38^{\circ} 7' 30''$	43	$16\frac{1}{2}$	5
$39^{\circ}$	17	13		$38^{\circ} 5'$	32	12	
$38^{\circ} 55'$	84	77		$38^{\circ}$	21	13	
$38^{\circ} 52' 30''$	128			$37^{\circ} 55'$	30	19	
$38^{\circ} 51' 15''$	136	100	58	$37^{\circ} 50'$	31	21	18
$38^{\circ} 50'$	120	88		$37^{\circ} 45'$	25	$17\frac{1}{2}$	
$38^{\circ} 45'$	41	53		$37^{\circ} 40'$	16	12	
$38^{\circ} 40'$	19	12		$37^{\circ} 20'$	2	2	

Die in der Spalte I aufgeführten Ablenkungen sind erhalten beim Gebrauch eines gewöhnlichen Baumwollendochtes. Der Verbrennung des in diesem Dochte enthaltenen Hydrogeniums meinte ich das erste Maximum zuschreiben zu müssen, weil dasselbe zwischen  $39^{\circ} 15'$  und  $39^{\circ} 10'$ , also ungefähr an die Stelle des Wassermaximums fiel. Es wurde deshalb zu der zweiten Versuchsreihe ein Docht aus Asbest benutzt; die Flamme war jetzt kleiner, alle Ordinaten der Wärmekurve wurden kürzer, wie sich

aus der Spalte II ergibt; das Maximum zwischen  $39^{\circ} 15'$  und  $39^{\circ} 10'$  verschwand jedoch nicht. Höchst wahrscheinlich liegt aber an dieser Stelle noch ein anderes Ausstrahlungsmaximum, das mit der Erzeugung von Wasser nichts zu thun hat und dessen Bedeutung einstweilen noch dunkel bleibt. Dem Schwefeldioxyde gehört es nicht an, wie sich gleich herausstellen wird.

Das Maximum der Kohlensäure tritt sehr deutlich und gerade an derjenigen Stelle auf, wo es sich den vorhergehenden Versuchen gemäß erwarten ließ.

Von den beiden übrigen Maxima ist in Spalte I das bei etwa  $38^{\circ} 8' 20''$  befindliche größer als das letzte bei  $37^{\circ} 52'$ , während in Spalte II gerade dieses letztere Maximum das größere ist. In der Figur 2a und b, Tafel II, kann man sich davon überzeugen, daß die Lage der Maxima in den beiden Kurven völlig übereinstimmt.

Spalte III zeigt die Werthe der Maxima bei der Verbrennung einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff. Die Flamme war dabei sehr klein, wahrscheinlich weil oben am Dochte Schwefeltheilchen zwischen den Drähten sich abgesetzt hatten; jetzt aber war das letzte Maximum im Verhältnisse zum vorletzten stark vergrößert. Es scheint somit das letzte Maximum dem Schwefeldioxyde eigenthümlich zu sein, während in Betreff der Erhebung bei  $38^{\circ} 8' 20''$  die Vermuthung nahe lag, daß dieselbe dem in dem Kern der Flamme erhitzten Schwefelkohlenstoffe angehören möchte. Denn bei der ersten Versuchsreihe war die Flamme groß und ihr mittlerer Theil befand sich vor dem Spalte, so daß der in der Mitte aufsteigende Schwefelkohlenstoff zugleich mit den Verbrennungsprodukten der äußeren Zone ihre Wärmestrahlen durch den Spalt schicken konnte. Bei dem zweiten Versuche aber befand sich ein der Spitze näher gelegener Theil der Flamme vor der Oeffnung und konnte man also die Anwesenheit einer geringeren Menge unverbrannten Schwefelkohlenstoffs erwarten, während in dem dritten Falle die Verdampfung weit langsamer vor sich ging und somit die Verbrennung schon unweit des Dochtes eine vollkommene sein konnte. Es war indefs nothwendig, diese Deutung der beobachteten Thatsachen durch weitere Versuche zu kontrolliren.

Was nun die bei der Bildung von Schwefeldioxyd ausgesandte Strahlung anbetrifft, so darf man dieselbe gesondert erwarten bei der Verbrennung des Schwefels, während sie sich in dem Spektrum der Schwefelwasserstofflamme wahrscheinlich in Vereinigung mit der Ausstrahlungskurve des Wassers wird finden lassen.

Wenn man aber ein Stück Schwefel entzündet, brennt es mit einer so niedrigen und unstäten Flamme, daß sich beschwerlich ein Wärmespektrum davon bilden läßt. Nach manchem vergeblichen Versuche, um mittelst eigenthümlich gestalteter Brenner oder durch das Hineinblasen von Luft oder Sauerstoff eine 2 bis 3 cm hohe Flamme zu erhalten, sah ich mich genöthigt, den Schwefel zum Sieden zu bringen und den Dampf zu entzünden. Es wurde ein ziemlich weites Reagirglas bis über die Hälfte mit Schwefel ausgefüllt und alsdann in eine Spitze ausgezogen, so daß die Oeffnung einen Durchmesser von weniger als 1 mm besaß. Wenn nun der Schwefel ins Sieden versetzt ward, entwich der Dampf mit Gewalt durch die enge Oeffnung und entzündete sich in den meisten Fällen sogleich von selbst zu einer kräftigen Flamme. Da auf diese Weise der Inhalt eines Reagirgläschens bald verzehrt ist und ohne Unannehm-

lichkeiten keine bedeutend größere Quantitäten Schwefel im Zimmer verbrannt werden konnten, wurde von einem Helfer bei jeder Beobachtung der Schwefel mittelst einer Bunsen'schen Flamme einen Augenblick im Sieden erhalten, die Flamme aber sogleich entfernt, wenn der Schirm den Spalt wieder verschloß. Auf große Genauigkeit kann diese Versuchsmethode allerdings keinen Anspruch machen, weil es unmöglich war, die Verdampfung jedesmal in ganz demselben Maße stattfinden zu lassen und die Flamme also eine veränderliche Größe besaß. Der Ort des Maximums kann jedoch nur sehr wenig dadurch versetzt erscheinen. Als wahrscheinlichste Werthe leitete ich aus je drei Beobachtungen die nachfolgenden Ablenkungen her; an keiner anderen Stelle des ganzen Spektrums wurde eine merkliche Wärmestrahlung beobachtet.

Minimal- ablenkung	Schwefel- flamme	Minimal- ablenkung	Schwefel- flamme
38° 10'	0	37° 50'	16
38° 5'	1	37° 45'	10
38°	3	37° 40'	4
37° 55'	16	37° 35'	0

Die graphische Darstellung dieser Wärmevertheilung (Fig. 3) weicht mehr als jede der früher gefundenen Kurven von der symmetrischen Gestalt ab, was wohl auf Rechnung der Ungleichmäßigkeit der Flamme kommen wird. Nichtsdestoweniger darf man aus diesen Beobachtungen ohne Bedenken schließen, daß das letzte Maximum der Schwefelkohlenstoffflamme dem Schwefeldioxyde sein Auftreten verdankt.

Zum Ueberflusse wurde noch eine Schwefelwasserstoffflamme der Prüfung unterworfen; dieselbe zeigte deutlich das Maximum des Wassers und außerdem eine Erhebung zwischen 38° und 37° 40'.

Schwieriger gestaltet sich die Aufgabe, hinsichtlich des Ursprungs der Erhebung bei 38° 8' 20" Gewißheit zu erlangen. Die relative Intensität, mit welcher dieselbe in verschiedenen Theilen der Flamme auftritt, erweckt, wie gesagt, die Vermuthung, sie möchte einem vorzugsweise in dem Kern aufsteigenden Körper angehören. Es stößt indessen die Annahme, daß diese in einigen Fällen sehr bedeutende Wärmewirkung von erwärmtem Schwefelkohlenstoff herrühren sollte, auf gewisse Schwierigkeiten; man könnte dann ja mit gleichem Rechte erwarten, im Spektrum einer jeden in atmosphärischer Luft brennenden Flamme eine ganz deutliche Ausstrahlungskurve des Stickstoffs, der sich doch ebenfalls mit erhitzen müßte, zu finden; oder man würde bei einer Leuchtgasflamme die gleichfalls im Innern der Flamme unverbrannt aufsteigenden Kohlenwasserstoffe im Spektrum leicht erkennen müssen, was nicht der Fall ist.

Es besteht aber eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefelkohlenstoffs, das COS, Kohlenstoffoxysulphid. Aus mehreren Gründen schien es mir, daß in der Bildung dieses Körpers die Ursache für das Auftreten des vorletzten Maximums im Spektrum der Schwefelkohlenstoffflamme liegen dürfte. Falls dem wirklich so ist, bleibt ja die bis jetzt gültig gefundene Regel, daß Gase nur bei ihrer Bildung eine bedeutende Menge Wärmestrahlen aussenden, unangefochten. Uebrigens läßt sich bei den schon

bekannten Ausstrahlungsmaxima noch eine andere Regelmäßigkeit bemerken, nämlich daß die Wellenlänge der vorzugsweise emittirten Strahlen bei wachsendem Molekulargewicht der strahlenden Substanz zunimmt. Obgleich ein derartiger Zusammenhang durch viel zu wenige Beispiele gestützt wird, um als Regel gelten zu dürfen, erscheint dessen Zutreffen immerhin doch sehr zulässig für unsere Vorstellung. Das Molekulargewicht des COS ist nun kleiner als dasjenige des SO<sub>2</sub>, während dagegen das Molekulargewicht des CS<sub>2</sub> größer ist; es läßt sich also eher erwarten, daß Strahlen, deren Wellenlänge kleiner ist als die der von SO<sub>2</sub> herrührenden, den Schwingungen der COS-Moleküle das Dasein verdanken, als daß dieselben von den schwereren Schwefelkohlenstofftheilchen ausgehen sollten.

Nun mußte aber entschieden werden, ob wirklich in der Schwefelkohlenstoffflamme Kohlenstoffoxysulphid als Zwischenprodukt gebildet wird.

Wenn man die Gase aus dem Kerne einer solchen Flamme in einen Aspirator einsaugt, ergiebt sich schon gleich, daß eine bedeutende Menge freien Schwefels mitgeführt wird und sich theils in der Rohrenleitung absetzt, theils als dichte Wolke im Aspirator verbreitet.

Da sich nicht gleichzeitig Kohlenstoff ausscheidet, weist diese Thatsache schon darauf hin, daß der Schwefelkohlenstoff nicht vollständig zersetzt wird, sondern daß der C mit einem S verbunden bleibt und also das Hinzutreten eines einzigen Sauerstoffatoms ermöglicht.

Nachher würde dann das COS in CO und S zerfallen, welche beiden Körper in der äußeren Flammenschicht zu CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> oxydiren würden.

Um die gasigen Produkte gesondert zu erhalten, brachte ich zwischen das in der Mitte der Flamme ausmündende Metallröhrchen und den Aspirator eine weite, mit Baumwolle gefüllte Glasröhre, in welcher nun der Schwefel vollständig aufgehalten wurde.

Das in dieser Weise aus der Schwefelkohlenstoffflamme aufgesaugte Gasmisch muß als Hauptbestandtheil Stickstoff enthalten; aller Wahrscheinlichkeit nach besteht nicht viel mehr als ein Fünftel aus Verbrennungsprodukten, und diese sind dann noch hauptsächlich Kohlensäure und Schwefeldioxyd, so daß das Kohlenoxysulphid sich jedenfalls nur in geringer Quantität vorfinden wird. Ferner können noch zugegen sein unzersetzter Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxyd, und vielleicht geringe, von der Anwesenheit des Wasserdampfes herrührende Spuren von Schwefelwasserstoff.

Das Kohlenoxysulphid ist in seinen Eigenschaften von der Kombination obiger Beimischungen schwer zu unterscheiden: es giebt für dieses Gas nicht eine einzige charakteristische Reaction, deren Ergebniss nicht ebenso gut einer der Verunreinigungen zugeschrieben werden könnte. Es war somit unerlässlich, letztere zu entfernen; ich bediente mich zu diesem Zwecke der von P. Klason<sup>1)</sup> empfohlenen Methode.

Das Gasmisch wurde zuerst durch starke Kalilauge (1 Theil Kalihydrat auf 2 Theile Wasser) geführt, in welcher CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S zurückblieben; hierauf durch eine U-förmige Röhre mit Triäthylphosphin, von welchem Körper das CS<sub>2</sub> absorbirt

---

<sup>1)</sup> P. Klason, Journ. pr. Chem., neue Folge XXXVI, p. 64—74.

wird; endlich durch reine konzentrierte Schwefelsäure, das den höchst unangenehm riechenden und giftigen Dampf des Triäthylphosphins in sich aufnimmt. Auf diese Art gereinigt, kann das Gemisch nur noch aus Stickstoff, Kohlenstoffoxysulphid und Kohlenoxyd bestehen.

Das Gas wurde nun den beiden von Klason angegebenen zur Erkennung des COS dienenden Reaktionen unterworfen. Die erste besteht darin, daß man dasselbe langsam durch eine klare Lösung von Bleiacetat streichen läßt. Nach einigen Minuten wurde in der Mündung der Ausströmungsröhre ein dunkelbrauner Ansatz sichtbar; bald darauf nahm man eine deutliche Trübung der Flüssigkeit wahr, und nach Verlauf einer halben Stunde hatte sich ein bräunlich-schwarzes Präzipitat gebildet, alles in vollkommener Uebereinstimmung mit der Beschreibung, welche Klason von dem eigenthümlichen Verhalten des Kohlenstoffoxysulphides giebt.  $\text{H}_2\text{S}$ , dessen Anwesenheit in dem ursprünglichen Gasgemische sogar zweifelhaft war, kann nach der Reinigung durch Kalilauge den schwarzen Niederschlag nicht veranlaßt haben. Um zu untersuchen, ob vielleicht Spuren von entwischem Schwefelkohlenstoffe dazu fähig wären, ließ ich mit Schwefelkohlenstoffdampf gesättigte Luft eine geraume Zeit durch eine ähnliche Lösung von Bleiacetat streichen, wobei sich aber keine merkliche Trübung zeigte.

Das empfindlichste Reagens auf Kohlenstoffoxysulphid ist nach Klason Jodstärke. Eine blafsblau gefärbte, sehr verdünnte Jodstärkelösung wird durch reines COS nach einigen Minuten langsam entfärbt. Ganz dieselbe Erscheinung brachte nun unser Gasgemisch hervor; und obgleich eine ähnliche Entfärbung auch stattfindet, wenn man  $\text{SO}_2$  durch die Lösung leitet, ist die Möglichkeit, daß diesem Körper die beobachtete Wirkung hauptsächlich zuzuschreiben sein sollte, hier doch ausgeschlossen, wenn wir beachten, daß die benutzte Menge Kalilauge, durch welche das Gas in kleinen Blasen hindurchstrich, zur Neutralisation von gut 3 Liter schwefliger Säure ausreichen würde, während im Ganzen nur ein Volum von etwa 2 Liter des Gasgemisches der Prüfung unterworfen ward.

Beide Reaktionen haben somit dargethan, daß in der Schwefelkohlenstoffflamme Kohlenstoffoxysulphid als Zwischenprodukt gebildet wird: eine Thatsache, welche durch die Untersuchung des Wärmespektrums der Flamme zu Tage getreten ist.

#### 4. Wasserstoff, bei Gegenwart von Chlor und Bromdampf verbrennend.

Wenn man durch die äußere Röhre eines Knallgasbrenners Wasserstoff ausströmen läßt, dieselbe entzündet, und nun durch die innere Röhre statt des Sauerstoffes Chlor hinzutreten läßt, ändert sich das Aussehen der Flamme unverkennbar. An die Stelle der breiten, beinahe farblosen Wasserstoffflamme tritt nun eine schmalere, spitze, blauweiße Flamme, in welcher Salzsäure gebildet wird. In dem Wärmespektrum dieser Flamme erwartete ich natürlich wiederum zwei Maxima: das schon bekannte Wassermaximum und zugleich ein der Salzsäure entsprechendes. Bei den ersten Versuchen wollte es mir jedoch nicht gelingen, etwas Anderes als das Spektrum der gewöhnlichen Wasserstoffflamme aufzufinden. Da nun aber schwerlich anzunehmen war, daß die

Natur der Wärmestrahlung sich durch das Hinzutreten des Chlors gar nicht geändert haben sollte, entschloß ich mich, die Gestalt der Ausstrahlungskurve mit möglichst großer Sorgfalt zu bestimmen, und nahm also bei der Wiederholung des Versuches mehrere Vorsichtsmaßregeln.

Aus gewissen Gründen wurde das Chlor durch die äußere, der Wasserstoff durch die innere Röhre zugeführt, was in dem Flammenprozeß keinen wesentlichen Unterschied hervorrufen dürfte. Der mehr als 40 Liter betragende Wasserstoffvorrath befand sich in einem großen Gassacke, in dem der Druck mittelst aufgesetzter Gewichte ziemlich konstant erhalten werden konnte.

Das Chlor war in einer Glasflasche von etwa 25 Liter Inhalt angesammelt; durch den Stöpsel waren zwei Röhren, deren eine ziemlich weit war und bis nahe an den Boden reichte, während die andere oben im Halse mündete, gasdicht hindurchgeführt. Letztere Röhre war zur Ableitung des Gases bestimmt und also mit dem Brenner verbunden. Damit eine gleichmäßige Ausströmung erzielt würde, ließ ich mit einer konstanten und willkürlich zu regulirenden Geschwindigkeit eine gesättigte Kochsalzlösung durch die weite Röhre in das Gefäß hineinfließen.

Es wurde Kochsalzlösung benutzt, weil darin das Chlor viel weniger löslich ist als in reinem Wasser; außerdem war die Lösung schon beinahe mit Chlor gesättigt, weil dieselbe beim Auffangen des Gases nach der Bereitung benutzt worden war. Das Reservoir dieser Lösung enthielt wenigstens 30 Liter und war als Mariotte'sche Flasche eingerichtet, damit die Ausströmung unter konstantem Drucke erfolgen sollte. Uebrigens besaß die Ausflusssröhre zwei hinter einander gestellte Hähne, so daß man, wenn einer derselben ganz geöffnet war, mit dem anderen die Ausflusgeschwindigkeit reguliren konnte. Man ließ nun jenen zweiten Hahn in der gewünschten Stellung und war dann jederzeit im Stande, mittelst des ersteren die Ausströmung aufhören oder mit jener bestimmten Geschwindigkeit eintreten zu lassen.

Eine ähnliche Vorrichtung mit zwei Hähnen war zwischen dem Wasserstoff-sacke und dem Brenner eingeschaltet; die vier Hähne konnten von mir selbst, wenn ich mich zu den Beobachtungen hinter die Fernröhre gestellt hatte, bequem gehandhabt werden.

Ueber dem Brenner befanden sich zwei Platindrähte, zwischen denen ich mittelst eines kleinen Induktoriums einen Funken überspringen lassen konnte, um jedesmal die Flamme zu entzünden; denn ich war nicht in der Lage, Wasserstoff und Chlor in so großen Quantitäten vorrätig zu haben, daß während mehrerer Stunden ununterbrochen eine Chlorwasserstofflamme unterhalten werden konnte, und mußte also dafür sorgen, die Flamme nicht länger brennen zu lassen, als für jede Beobachtung absolut nothwendig war. Ich gab nun zunächst den Regulirungshähnen eine solche Stellung, daß vor dem Spalte eine Chlorwasserstofflamme von gehörigen Dimensionen — etwa 3 cm Länge — gebildet wurde, worauf ich Schritt für Schritt das Wärmespektrum durchmusterte, jedesmal die Flamme auslöschend, damit nicht unnöthig Gas verschwendet ward. Auf die Weise konnte ich die Messungen ein paar Mal wiederholen und oben-drein zur Vergleichung das Spektrum des gleich starken, aber ohne Chlorzutritt



brennenden Wasserstoffstromes bestimmen. Die in den beiden Spektren beobachteten Ablenkungen findet man hier neben einander gestellt.

Minimal- ablenkung	Wasserstoffflamme		Minimal- ablenkung	Wasserstoffflamme	
	mit Chlor- zutritt	ohne Chlor- zutritt		mit Chlor- zutritt	ohne Chlor- zutritt
39° 30'	4	4½	39° 7' 30"	25	20
39° 25'	7	8½	39° 5'	18	13
39° 20'	17	19	39° 2' 30"	13	8½
39° 15'	31	38	39°	11	5½
39° 12' 30"	33½	48	38° 55'	7	4
39° 10'	29	32½	38° 50'	5	3

Das Maximum der ausgestrahlten Wärme liegt für die beiden Flammen beinahe an derselben Stelle; für die Flamme, in welcher Salzsäure gebildet wird, höchstens eine halbe Minute weiter von dem sichtbaren Spektrum entfernt als für die gewöhnliche Wasserstoffflamme; während jedoch von 39° 30' bis vorbei 39° 10' die Strahlung dieser letzteren die größere ist, zeigt weiter im Spektrum die Salzsäureflamme bedeutendere Wärmewirkung. Ein Blick auf Fig. 4 läßt gleich erkennen, daß bei der letzterwähnten Flamme immerhin noch ein großer Theil des Wasserstoffes zu Wasser verbrannt ist; der übrige Theil aber hat sich mit Chlor vereinigt und dabei Wärmestrahlen ausgegeben, deren Maximum irgendwo in der Nähe von 39° zu liegen scheint. Eine genaue Bestimmung des Ortes jenes Maximums ist auf diese Weise kaum erreichbar; wenn man sich aber durch die punktierte Linie die von der nunmehrigen Wasserbildung herrührende Wärme dargestellt denkt, so kann man doch aus der Gestalt der zwischen dieser und der Kurve *b* übrig bleibenden Fläche ein Urtheil darüber gewinnen, wie sich die Wärnevertheilung im reinen Salzsäurespektrum ungefähr gestalten wird.

Im Vorbeigehen sei noch bemerkt, daß nach dieser Beobachtungsreihe die Abhänge der Wasserkurve steiler sind, als bei dem früher (S. 47) erwähnten Versuche gefunden ward; die Ursache davon liegt in dem Umstande, daß jetzt der Spalt und das Bolometer auf die Brennweite für mittlere dunkle Strahlen eingestellt sind, was bei den ersten Versuchen nicht der Fall war<sup>1)</sup>.

Das gefundene Resultat, betreffend den vermuthlichen Ablenkungswinkel der am kräftigsten erwärmenden Salzsäurestrahlen, bedurfte einer näheren Bestätigung. Ich wünschte deshalb, den Wasserstoff in einer reinen Chloratmosphäre brennen zu lassen.

An den weiteren Theil eines birnförmigen Lampenglases wurde eine ebene Fläche angeschliffen, so daß eine 2½ cm hohe, 1½ cm breite ovale Oeffnung entstand, welche mittelst einer kleinen polirten Steinsalzplatte verschlossen werden konnte. Unten war in das Lampenglas ein gut schließender, mit Paraffin getränkter Kork eingesetzt,

<sup>1)</sup> Wenn man indessen Fig. 1, c, und Fig. 4, a Tafel II, mit einander vergleicht, so erscheint dieser Unterschied in Steilheit größer, als er wirklich ist; die beiden Kurven sind nämlich nicht ohne Weiteres vergleichbar, weil in den Figuren 1, 2, 7 und 8 die Ordinaten nur halb so viele Millimeter, als die entsprechenden Galvanometerausschläge betragen, während in den Figuren 3, 4, 5 und 6 die Galvanometerablenkungen in natürlicher Größe dargestellt sind.

durch welche die beiden Zuleitungsröhren der Gase nebst zweien Platindrähten, zwischen denen über der Mündung der Wasserstoffröhre ein Induktionsfunke überspringen sollte, luftdicht hindurchgeführt waren. Die Wasserstoffröhre war so angeordnet, daß die Flamme sich ungefähr in der Mitte des Glases und in der Höhe der Steinsalzplatte bildete. Die andere Röhre war weiter, damit man immer Chlor im Ueberschuß zuleiten könnte und mündete nur um ein Weniges oberhalb des Bodens aus. Auch oben war das Lampenglas mit einem Kork verschlossen; in denselben paßte eine ziemlich weite Röhre, welche durch eine Oeffnung in der Zimmerwand mit der freien Luft in Verbindung stand. Man konnte also das Glas fortwährend mit Chlor gefüllt erhalten, ohne im Zimmer davon belästigt zu werden; die gebildete Salzsäure und das überschüssige Chlor entwichen sogleich in die freie Luft.

Weil das Chlor nicht ganz sauerstofffrei war und alle atmosphärische Luft nicht bald vollständig aus dem Lampenglase verdrängt werden konnte, war es zu erwarten, daß auch Wasser entstehen würde; in diesem löste sich die Salzsäure sogleich, und bei den ersten Versuchen tropfte die Lösung an allen Seiten längs der Innenwand des Glases und somit auch längs der Steinsalzplatte. Die Folge davon war, daß ich bald kaum mehr eine Spur von Wärme im Spektrum entdecken konnte, weil die von Salzsäure ausgehenden Strahlen gerade von jener Lösung vorzugsweise absorbirt zu werden schienen. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, brachte ich in das Lampenglas sowohl über als unter die Flamme eine ziemliche Menge Chlorcalcium hinein und verstärkte den Chlorstrom. Jetzt konnten mehrere Beobachtungen gemacht werden, ohne daß sich Salzsäurelösung gegen die Platte absetzte.

Die Regulirung der Hähne geschah wie bei dem vorhergehenden Versuche; es ergaben sich folgende Zahlen:

Minimal- ablenkung	Wasserstoff brennend in Chlor	Minimal- ablenkung	Wasserstoff brennend in Chlor
39° 20'	1	39°	13
39° 15'	2½	38° 55'	8
39° 10'	7	38° 50'	3
39° 5'	11	38° 45'	1

Das Maximum liegt also bei 39° 1' 30". Auf der Seite der kleineren Wellenlängen ist die Kurve (Fig. 5) etwas weniger steil als auf der anderen Seite; dies dürfte von der Bildung einer kleinen Menge Wasser herrühren, denn weder der Wasserstoff noch das Chlor waren absolut sauerstofffrei.

Es wäre gewiß interessant gewesen, nun auch diejenigen Stellen des Spektrums, an denen die Ausstrahlungsmaxima der Bromwasserstoff- und der Jodwasserstoffsäure gebildet werden, aufzufinden. Ebenso wie in Chlor, läßt sich der Wasserstoff auch in einer Atmosphäre von Bromdampf entzünden; jedoch bringen die Maßregeln, welche man treffen muß, um eine solche Flamme während längerer Zeit ruhig vor dem Spektrometer brennen zu lassen, ohne daß durch ein absorbirendes Medium der Durchgang

der Wärmestrahlen beeinträchtigt wird, große Schwierigkeiten mit sich. Ich habe versucht, für den beabsichtigten Zweck dieselbe Vorrichtung, mittelst welcher die Salzsäureflamme erhalten worden war, anzuwenden und verband also das weitere der beiden durch den Boden des Lampenglases geführten Röhrchen mit einem kleinen Gefäße, in welchem Brom erwärmt ward. Bald war das ganze Lampenglas mit dem dunkelbraunen Bromdampf gefüllt, und man konnte mit Hülfe des Induktionsfunkens den durch die zweite Röhre zutretenden Wasserstoff entzünden. Da aber bei Zimmertemperatur der Bromdampf noch lange nicht die Spannkraft der Atmosphäre besitzt, wurde die Luft nur theilweise aus dem Glase verdrängt, und ein großer Theil des Wasserstoffs verbrannte also zu Wasser, in welchem die Bromwasserstoffsäure sich löste. Nach kurzer Zeit waren die Wände und auch die Steinsalzplatte angelaufen, so daß ein bedeutender Theil der ausgestrahlten Wärme bald absorbirt wurde. Halten wir dazu noch Rechnung mit dem Umstande, daß die Verbindungswärme von Wasserstoff mit Brom sehr viel geringer ist als diejenige von Wasserstoff mit Chlor, und daß die Strahlung der Bromwasserstoffflamme schon aus diesem Grunde allein schwer wahrnehmbar sein wird, so erscheint es begreiflich, daß bei der erwähnten Versuchsanordnung kein genügendes Resultat erzielt werden konnte. Es hat mir denn auch nicht gelingen wollen, bei diesen bis zu einer Ablenkung von  $37^{\circ}$  fortgesetzten Beobachtungen etwas Anderes als das Wassermaximum aufzufinden. Man würde das reine Bromwasserstoffspektrum erhalten, wenn der Bromdampf auf die Spannung der Atmosphäre gebracht würde; dazu müßte aber die ganze Umgebung der Flamme auf eine Temperatur von ungefähr  $60^{\circ}$  C. gehalten werden, und die zu jenem Zwecke erforderliche, ziemlich komplizierte Vorrichtung habe ich nicht verwirklicht.

##### 5. Die Cyanflamme und die Flamme des Kohlenoxyds in Sauerstoff.

Bis jetzt haben wir nur noch von zusammengesetzten Körpern herrührende Maxima angetroffen; die Frage erhebt sich, ob es auch möglich sei, auf ähnliche Weise Undulationen zu finden, welche bei der Bildung eines elementaren Gases erweckt werden. Dazu würden wir vielleicht gerathen, wenn wir ein solches Element in gewissem Sinne als Verbrennungsprodukt erhalten könnten, das heißt, es müßte sich unter Wärmeabgabe in einer Flamme bilden.

Das Cyangas nun denkt man sich, seinen Eigenschaften gemäß, so konstituiert, daß die beiden CN-Gruppen mittelst der Kohlenstoffatome aneinander gebunden sind; zwischen den Stickstoffatomen soll aber nicht, wie im Stickstoffmolekül, ein direktes Band bestehen. Bei der Verbrennung bildet sich nun, nebst Kohlensäure, zugleich Stickstoff. Wenn die Entstehung des letzterwähnten Produktes unter Wärmeabgabe vor sich geht (ob dies der Fall sei, habe ich in den mir zur Verfügung stehenden Werken über Thermochemie nicht auffinden können), so darf man in dem Spektrum der Cyanflamme zwei Maxima erwarten: das Maximum der Kohlensäure und dasjenige des Stickstoffs.

Das Gas wurde in der gewöhnlichen Weise aus Quecksilbercyanid bereitet und in einer großen, etwa 8 l haltenden Rinderblase aufgefangen. Unter einem durch Gewichte auf die Blase ausgeübten, ziemlich konstanten Druck strömte das Cyangas durch

eine Chlorcalciumröhre und einen Glashahn zum Brenner, wo es jedesmal mit Hülfe einer kleinen Leuchtgasflamme entzündet ward.

Als Mittelwerthe aus je vier Beobachtungen fand ich die in der zweiten Spalte folgender Tabelle aufgeführten Zahlen:

Minimal- ablenkung	Wärmestrahlung der		Minimal- ablenkung	Wärmestrahlung der	
	Cyanflamme	Bunsen'schen Flamme		Cyanflamme	Bunsen'schen Flamme
39° 20'	1 1/2	22	39° 5'	2 1/2	15 1/2
39° 17' 30"	2		39°	4 1/2	14
39° 15'	4 3/8	44	38° 55'	34 1/2	81
39° 12' 30"	8	52	38° 51' 15"	101	155
39° 10'	8 1/4	40	38° 45'	28 1/2	41
39° 7' 30"	3 3/4		38° 40'	7	16

Man erkennt hier außer dem bekannten Kohlensäuremaximum eine Erhebung, deren Gipfel bei etwa 39° 11', also ganz nahe dem Wassermaximum liegt. Dafs es mit diesem jedoch nicht zusammenfällt, davon habe ich mich versichert, indem ich unmittelbar nach Abschluß dieser Versuchsreihe abermals das Spektrum einer Bunsen'schen Flamme, in welcher nebst Kohlensäure Wasser gebildet wird, bestimmte; die hierbei gefundenen Galvanometerablenkungen stehen zur Vergleichung in der dritten Spalte. Zwar zeigte das Kohlensäuremaximum in Spalte II (wahrscheinlich wegen eines Einstellungsfehlers) eine geringe Verschiebung in der Richtung der größeren Wellenlängen<sup>1)</sup>, dieselbe ist jedoch zu unbedeutend, um den Positionsunterschied zwischen den beiden anderen Maxima zu erklären.

Ist nun aber diese Ausstrahlungskurve, deren Gipfel bei gut 39° 11' liegt, wirklich dem in der Flamme gebildeten Stickstoff zuzuschreiben? Ein Rückblick auf die bei den Flammen des Kohlenoxyds und des Schwefelkohlenstoffes erhaltenen Resultate erregt darüber einigen Zweifel. In den Spektren dieser beiden Flammen zeigte sich ja an derselben Stelle gleichfalls ein kleines Maximum, wovon die größte Ordinate zu der angehörigen Maximumordinate der Kohlensäure in beinahe demselben Verhältnisse stand, als dies im Spektrum der Cyanflamme der Fall ist. Um zu erkennen, ob vielleicht die früher gefundenen kleinen Maxima (deren Ort nicht mit Genauigkeit ermittelt war) dem störenden Einflusse von glühendem Wasserdampfe ihr Dasein verdankten, wurde nochmals eine Flamme von gut getrocknetem Kohlenoxyd der Prüfung unterworfen; es ergab sich dabei, dafs in der Nähe von 39° 11' 30" doch wiederum das Maximum einer unverkennbaren Erhebung lag, wie aus nachstehenden Zahlen ersichtlich ist.

<sup>1)</sup> In der Figur 6 ist diese Versetzung kaum sichtbar; sie zeigt sich aber, wenn man die Zahlen an beiden Seiten des Maximums in den Spalten II und III mit einander vergleicht. Es ist indessen äußerst schwierig, in dem vorliegenden oder einem ähnlichen Falle die Gestalt der Ausstrahlungskurven genau zu bestimmen; denn die Abhänge sind hier so steil, dafs ein Einstellungsfehler von 1/2' einen Unterschied in der Galvanometerablenkung von 5 bis 10 Skalentheilen veranlaßt.

Minimal- ablenkung	Kohlenoxyd- Flamme	Minimal- ablenkung	Kohlenoxyd- Flamme
39° 15'	9	38° 55'	83
39° 12' 30"	16	38° 52' 30"	200
39° 10'	15	38° 51' 15"	226
39° 7' 30"	8	38° 50'	217½
39° 5'	5	38° 45'	59
39°	—	38° 40'	11

Unmittelbar darauf wurde als Vergleichsspektrum aufs Neue dasjenige der Bunsen'sche Flamme bestimmt; das Wassermaximum zeigte sich gut 1' 30" mehr auf der Seite der kleineren Wellenlängen.

Zwischen dem Wärmespektrum der Cyanflamme und dem der Kohlenoxydflamme besteht also kein erheblicher Unterschied und wir verlieren das Recht, das erste Maximum in dem Cyanspektrum dem Stickstoffe als Verbrennungsprodukte zuzuschreiben. Immerhin wäre es nicht geradezu unmöglich, daß der Stickstoff in dieser Sache doch eine Rolle spielte. Dieses Gas ist nämlich immer in großer Menge bei jedem sich in der Luft vollziehenden Verbrennungsprozesse zugegen, und vielleicht wird es dabei in dem Grade erhitzt, daß es die Fähigkeit erlangt, selbst eine merkliche Strahlung auszugeben. Die Cyanflamme enthält mehr Stickstoff als die Flammen von Kohlenoxyd und von Schwefelkohlenstoff: daraus würde man dann geneigt sein, die Thatsache zu erklären, daß im Spektrum der ersterwähnten Flamme das in Rede stehende Maximum ein wenig größer ist im Verhältniß zu dem der Kohlensäure, als in den beiden anderen Flammen.

Bei der Verbrennung von Ammoniak muß sich auch verhältnißmäßig viel Stickstoff in der Flamme vorfinden, und die Untersuchung des Spektrums dieser Flamme würde dazu dienen können, die ausgesprochene Hypothese zu prüfen, wäre es nicht, daß die vermuthliche Ausstrahlungskurve des Stickstoffs beinahe mit der natürlicherweise gleichzeitig auftretenden Wasserkurve zusammenfällt und von dieser nicht zu trennen sein wird.

Falls aber jene Erhebung bei 39° 11' 30" ausschließlich dem erhitzten Stickstoffe ihr Dasein verdankt, wird dieselbe nicht auftreten können, wenn z. B. Kohlenoxyd in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff verbrennt.

Diesen Fall zu verwirklichen, ordnete ich wiederum ein birnförmiges Lampenglas mit seitlicher, durch eine Steinsalzplatte verschlossener Oeffnung an, gerade wie bei der Untersuchung des Salzsäuremaximums.

Im Boden des Glases mündet eine Röhre, welche einen beliebig zu regulirenden Sauerstoffstrom zuführte; das Kohlenoxyd erhielt nur jedesmal während der Beobachtungen Zutritt zum Brenner. Ueber dem Brenner endeten wiederum zwei Platinelektroden, so daß man mittelst eines Induktionsfunkens die Verbrennung des Gases jederzeit einleiten konnte. Vorläufige Versuche hatten nun gelehrt, daß sorgfältig getrocknetes reines Kohlenoxyd durch den Funken nicht entzündet wurde, sogar nicht in einer Sauer-

stoffatmosphäre<sup>1)</sup>; daß aber die Anwesenheit einer Spur von Wasserstoff ausreichte, um die Verbrennung sofort herbeizuführen. Darum ließ ich durch den Boden des Lampenglases noch ein drittes Röhrchen eintreten, das ganz nahe der Brennermündung endete, und durch welches in dem Augenblicke, worin die Flamme entzündet werden sollte, eine Spur von Leuchtgas zugeleitet wurde.

In dieser Weise gelang es mir, eine kleine Zahl Beobachtungen zu machen; leider scheint während einiger Augenblicke, daß die Flamme nicht brannte, dessenungeachtet durch einen unglücklichen Zufall Kohlenoxyd in das Lampenglas eingetreten zu sein, denn es erfolgte bei dem nächsten Induktionsfunken eine Explosion, welche ganz zur Unzeit dem Versuche ein Ende machte. Die wenigen schon vollbrachten Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Minimal- ablenkung	Kohlenoxyd in Sauerstoff	Minimal- ablenkung	Kohlenoxyd in Sauerstoff
39° 20'	3	39° 5'	4
39° 15'	8	39°	1
39° 12' 30"	20	38° 57' 30"	6½
39° 10'	14	38° 55'	28

Man ersieht daraus, daß für das Auftreten eines Maximums bei 39° 11' 30" die Gegenwart von Stickstoff nicht erforderlich ist. Ob indessen bei Abwesenheit von Stickstoff die relative Intensität des Maximums größer oder kleiner ist als sonst, lassen die gefundenen Zahlen nicht entscheiden, weil die Stelle des Kohlensäuremaximums noch nicht erreicht war; man darf deshalb ebenso wenig behaupten, daß der Stickstoff ganz ohne Einfluß darauf sei<sup>2)</sup>. Die Frage nach dem Ursprung der in Rede stehenden Erhebung bleibt also ungelöst. Kohlenoxyd oder Sauerstoff, welche beide in der Flamme zugegen sind, dürften das Auftreten jener Strahlen veranlaßt haben, aber vielleicht auch gehört dieses Maximum der Ausstrahlungskurve der Kohlensäure an, so daß es auf eine zweite immer im Kohlensäuremolekül vorhandene Periode hindeuten würde.

Zu meinem großen Leidwesen fehlte mir die Gelegenheit, den Apparat wieder zusammenzusetzen und den Versuch zu wiederholen; für den Augenblick scheint mir die Hypothese, daß wir es hier mit der Ausstrahlung des Kohlenoxyds zu thun haben, am annehmlichsten, weil dieses Gas doch höchstwahrscheinlich in jeder kohlenstoffhaltigen Flamme und vielleicht nach Dissoziation sogar in der Kohlenoxydflamme fortwährend als Zwischenprodukt gebildet wird.

<sup>1)</sup> Man sehe darüber auch:

Dixon, Chem. News XLVI, p. 161 (18 ).

L. Meyer, Chem. Ber. XIX, p. 1099–1106, (1886).

<sup>2)</sup> Magnus, Tyndall und Röntgen kommen bei ihren Versuchen über die Absorption der Wärmestrahlen in Gasen einstimmig zu dem Schlusse, daß atmosphärische Luft, und somit auch Stickstoff, für die Strahlung der von ihnen benutzten Wärmequellen so gut wie vollkommen diatherman ist. Diese Thatsache spricht für die Auffassung, daß bei unseren Strahlungserscheinungen der Stickstoff keine merkliche Rolle spielt. Aus gleichem Grunde müssen wir auch den direkten Einfluß der Sauerstoffmoleküle auf die Ausstrahlungskurven für unwahrscheinlich halten.

Der Beschreibung dieser Versuchsreihe will ich noch einige Worte hinzufügen, um darzulegen, in welcher Weise das die Oeffnung im Lampenglase verschließende Steinsalzplättchen gegen die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit geschützt ward. Die nach innen zugekehrte Seite wurde durch ein im Glase hangendes Körbchen mit Chlorcalcium trocken gehalten. Längs der Außenseite strich ein langsamer Strom von trockner und leise erwärmter Luft, welche dadurch erhalten wurde, daß man eine etwa 80 cm lange schief aufgestellte Messingröhre, deren obere Oeffnung sich gerade unter dem Steinsalzplättchen befand, etwas unterhalb ihrer Mitte mittelst einer Gasflamme erhitze. Die schwach erwärmte Luft stieg dann in der Röhre auf, und wurde durch neue ersetzt, welche aber, ehe sie in die Röhre trat, ein Gefäß mit Chlorcalcium passiren mußte. Dieser einfachen Vorrichtung verdankte ich es, daß die Salzplatte vollkommen trocken und klar blieb, obwohl die Atmosphäre gerade in jenen Tagen sehr feucht war.

#### 6. Die Flamme des Phosphorwasserstoffes.

Der Phosphor brennt mit einer hellleuchtenden, weißen Flamme, deren Licht bei oberflächlicher Betrachtung sich von dem der gewöhnlichen Gasflamme kaum unterscheidet. Letztere verdankt aber ihre Leuchtkraft bekanntlich den glühenden Kohlentheilchen, während die Phosphorflamme nur glühende Gase enthält. Wir dürfen also mit Recht erwarten, daß die vollständigen Spektra der beiden Flammen, trotz ihrer großen Aehnlichkeit in dem leuchtenden Theile, bedeutende Unterschiede aufweisen werden. Schon diese Ueberlegung ertheilt der Untersuchung des Wärmespektrums der Phosphorflamme großes Interesse, und zugleich öffnet sich die Aussicht, dabei das Strahlungsmaximum der Verbindung  $P_2O_5$  aufzufinden.

Phosphor längere Zeit mit einer konstanten Flamme vor dem Spalte des Spectrometers brennen zu lassen, ist indessen gar keine leichte Aufgabe, und ich sah mich genöthigt, meine Zuflucht zum Phosphorwasserstoffgase zu nehmen, das, außer Wasser, unter ganz ähnlicher Lichterscheinung wie der Phosphor selbst auch Phosphorpentoxyd als Verbrennungsprodukt liefert.

Das Experimentiren mit einer bedeutenden Menge Phosphorwasserstoff erfordert aber große Behutsamkeit, weil das Gas giftig und sehr leicht entzündlich ist. In erster Stelle soll Sorge dafür getragen werden, daß bei der Bereitung die flüssige Verbindung  $P_2H_4$  nicht entstehe und das Gas also nicht selbstentzündlich sei. Dazu wurde dasselbe aus Phosphor und alkoholischer Kalilauge unter Erwärmung im Sandbade entwickelt. In einer großen, etwa 12 Liter haltenden Flasche ward das Gas über ausgekochtem Wasser aufgefangen, damit möglichst wenig Luft beigemischt und also die Gefahr für das Einschlagen der Flamme auf ein Minimum reduziert sein sollte. Die Flasche war so eingerichtet, daß sie gleichfalls dienen konnte, um das Gas unter beliebigem Drucke ausströmen zu lassen. Zu dem Zwecke ging durch den Stöpsel eine weite Röhre bis auf den Boden hinab und eine engere bis in den Hals; in die weite Röhre konnte ich mit beliebiger Geschwindigkeit Wasser hineinfließen lassen, genau wie es S. 55 in Bezug auf den Chlorbehälter beschrieben ist.

Wenn eine Phosphorwasserstoffflamme nur wenige Sekunden brennt, bildet sich schon ein so dichter Nebel von  $P_2O_5$ , daß es, wenn man die Flamme während mehrerer

Stunden benutzen will, unerläßlich ist, ein triftiges Mittel zur Entfernung dieses Verbrennungsproduktes zu besitzen. Zu dem Zwecke war über dem Dreifuß V (Fig. 11, Tafel I) ein ins Freie führender Schornstein angebracht, in welchem durch eine darin befindliche Gasflamme künstlicher Zug unterhalten wurde.

Als Brenner benutzte ich Anfangs eine ausgezogene Glasröhre; nach wenigen Beobachtungen war dieselbe jedoch ganz verstopft durch eine feste, wahrscheinlich aus  $P_2O_5$  bestehende Kruste. Einen Augenblick fürchtete ich, daß an jener Schwierigkeit der ganze Versuch scheitern würde. Glücklicher Weise aber gelang es mir, der Klippe auszuweichen, indem ich den Brenner einfach folgendermaßen gestaltete. Ueber eine flach abgeschnittene Glasröhre wurde eine kurze, oben durch ein ebenes Platinplättchen verschlossene Messingröhre geschoben. In der Mitte des Platinbleches befand sich eine kleine Oeffnung, durch welche das Gas ausströmte. Sobald nun jene Oeffnung sich verstopfte, konnte man dieselbe leicht mit einer Stecknadel durchstechen; sie blieb jedoch von selbst schon offen, denn der Metallbrenner wurde wegen seiner größeren Wärmeleitungsfähigkeit viel weniger heiß, als der Anfangs benutzte Glasbrenner, so daß das anhaftende Phosphorpentoxyd Wasser aufnehmen konnte und also keine feste Kruste bildete. Nur war es nothwendig, zeitweise die Flüssigkeit vom Brenner zu entfernen.

Die Wärmestrahlung einer Phosphorwasserstoffflamme ist über das Spektrum, insofern ich dasselbe untersucht habe, folgendermaßen vertheilt.

Minimal- ablenkung	Phosphor- wasserstoff- flamme	Minimal- ablenkung	Phosphor- wasserstoff- flamme	Minimal- ablenkung	Phosphor- wasserstoff- flamme
41°	1	39° 40'	3	38° 40'	3
40° 50'	1 3/4	39° 30'	4 1/2	38° 30'	2
40° 40'	3	39° 20'	11 1/2	38° 20'	1
40° 35'	4	39° 15'	26	38° 10'	2
40° 30'	3	39° 12' 30"	34	38°	6
40° 20'	2	39° 10'	21	37° 55'	8
40° 10'	2	39° 5'	6	37° 50'	4
40°	3	39°	3	37° 40'	2
39° 50'	2	38° 50'	4	37° 30'	0

Was vor Allem in die Augen fällt, ist die der Leuchtgasstrahlung gegenüber unverhältnißmäßig geringe Menge ausgestrahlter Wärme, obgleich doch eine ziemlich große, den ganzen Spalt beleuchtende Flamme zur Verwendung kam. Wenn man die einzige bedeutende Erhebung, deren Gipfel bei 39° 13' liegt und die wir also der Wasserbildung zuschreiben dürfen, außer Acht läßt, bleibt für die vom Phosphorpentoxyde ausgestrahlte Wärme nicht viel übrig. Bis an die Stelle, wo die Deviation 37° beträgt, ist jedenfalls von einem deutlich charakterisirenden Maximum gar keine Rede.

Da ich aus gewissen, später zu besprechenden Gründen die Meinung hegte, daß die Hauptstrahlung des  $P_2O_5$  eine noch weit größere als die dem Diviationswinkel 37° entsprechende Wellenlänge besitzen müßte, habe ich das Spektrum in Schritten von 10' bis auf einen Minimalablenkungswinkel von 25° durchmustert; mit Ausnahme



einiger zweifelhafter Andeutungen, etwa bei  $36^{\circ} 15'$  und  $34^{\circ} 50'$ , fand ich aber keine Spur von Wärmewirkung.

Es ist möglich, daß nichtsdestoweniger Strahlen von so großer Wellenlänge von der Flamme ausgegeben werden, daß dieselben jedoch entweder durch die Steinsalzpräparate absorbiert wurden, oder unfähig waren, das mit Ruß überzogene Bolometerstreifchen zu erwärmen. Um mich in Betreff dieses Punktes noch einiger weiteren Data zu bemächtigen, habe ich mit Hülfe einer gewöhnlichen Thermosäule die totale, von einer leuchtenden Gasflamme ausgestrahlte Wärme mit derjenigen einer Phosphorwasserstoffflamme verglichen, während von beiden die Strahlung durch das nämliche, mit kleiner Oeffnung versehene Diaphragma begrenzt ward. Es ergab sich, daß die Gasflamme der Thermosäule ungefähr sieben mal so viel Wärme ertheilte, als die Phosphorwasserstoffflamme. Durch eine zwischen gestellte Steinsalzplatte wurde der Strahlungseffekt der beiden Quellen annähernd gleich wenig geschwächt, vielleicht derjenige der Phosphorwasserstoffflamme um 1 oder  $1\frac{1}{2}\%$  mehr.

Von der letztbestimmten Wärmekurve ist aber der ganze Inhalt bedeutend kleiner als der siebente Theil derjenigen Fläche, welche von der Abscissenaxe und der Ausstrahlungsfigur des brennenden Leuchtgases eingeschlossen wird. Die Ursache jenes scheinbaren Widerspruchs kann ich nicht mit Sicherheit aufdecken. Vielleicht liegt dieselbe in einem Unterschied zwischen dem Absorptionsvermögen des Bolometerstreifchens und dem der Thermosäule; vielleicht auch giebt es noch ein Ausstrahlungsmaximum, dessen Ablenkung weniger als  $25^{\circ}$  beträgt und dessen Wärme also nicht durch das Bolometer, wohl aber durch die Thermosäule nachgewiesen war.

Was nun das Leuchtvermögen der Phosphorwasserstoffflamme anbetrifft, so sieht man, daß es von einer kleinen Erhebung, deren Maximum bei etwa  $40^{\circ} 35'$ , also zwischen den Linien *B* und *C* des Sonnenspektrums gelegen ist, herrührt. Diese und die weiteren kleinen Erhebungen im Spektrum deuten möglicher Weise auf intramolekulare Perioden des  $P_2O_5$  oder sonst auf Schwingungen von in der Flamme gebildeten Zwischenprodukten hin.

#### c) Einige Bemerkungen über die Natur der von festen Körpern ausgestrahlten Wärme und über das selektive Absorptionsvermögen des Wassers.

Was uns bis jetzt über die spektrale Vertheilung der von festen Körpern bei verschiedenen Temperaturen ausgestrahlten Wärme bekannt ist, verdanken wir hauptsächlich den Untersuchungen von Jacques, von Desains und Curie und von Langley. (Man sehe S. 27 und 28.)

Jacques glaubte aus seinen Versuchen herleiten zu dürfen, daß der Ort des Ausstrahlungsmaximums sich mit der Temperatur nicht merklich ändert; Desains und Curie und Langley fanden hingegen ein sehr deutliches Fortschreiten desselben im Sinne der kleineren Wellenlängen bei steigender Temperatur. Die letztgenannten Beobachter hatten berußtes Kupfer untersucht, während Jacques die Ausstrahlung des Platins und einiger Metalloxyde ermittelt hatte.

Um mit meinen Apparaten einige jener Experimente zu wiederholen, stellte ich vor den Spalt Anfangs ein durch einen galvanischen Strom erhitztes Platinblech hin;

nachher ein mit Kupferoxyd bedecktes Kupferplättchen, das durch eine Bunsen'sche Flamme, deren direkte Strahlung den Spalt nicht erreichen konnte, erwärmt ward; endlich das nämliche Plättchen, nachdem es mit einer Rußschicht überzogen war. In nachstehender Tabelle theile ich die für die beiden letzterwähnten Wärmequellen erhaltenen Resultate mit, weil dieselben am besten unter einander vergleichbar sind. Ein kleiner Gasregulator erhielt die Flamme während jeder Versuchsreihe möglichst konstant; es war aber keine Vorrichtung zur genauen Bestimmung der jedesmaligen Temperatur der Platte getroffen. Diese Versuche beanspruchen nur den Charakter eines einstweiligen Studiums; dieselben wurden hauptsächlich in der Absicht angestellt, einige der mit Hülfe meiner Apparate gefundenen Ergebnisse mit analogen von anderen Beobachtern erhaltenen Resultaten vergleichen zu können.

Die verschiedenen Temperaturen, auf welche sich die vier Spalten für jeden der strahlenden Körper beziehen, lagen nach roher Schätzung zwischen 150° und 400° C.

Minimal- ablenkung	Kupferoxyd				Berußtes Kupferoxyd			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
39° 30'	1	4	7	11				
39° 20'	3 1/2	11	23	35 1/2	1	8	34	55
39° 15'		17	30 1/2	53	4	22	52	90
39° 10'	11	27	38	63	8	37	79	123
39° 5'	14 1/2	31	46	70	12	47 1/2	99	144
39°	14	31	46	68	14	50	104	146
38° 55'		29	42	61	15	51	103	131
38° 50'	14	27	38	49	16	51	95	117
38° 45'			32		16 1/2	49	87	108
38° 40'	11	23	28	40	17	45	73	95
38° 35'					16	40		
38° 30'	8	17	21	27	14	35	53	70
38° 25'					13	27		
38° 20'	5 1/2		15	19	12	24	41	53
38° 10'	3 1/2		10	14				

Man ersieht hieraus — und die graphischen Darstellungen Fig. 7 und 8 Tafel II zeigen es noch deutlicher — daß die Wärmevertheilung hier eine ganz andere ist, als bei den glühenden Gasen. Die Mannigfaltigkeit der von den festen Körpern ausgegebenen Strahlen ist bedeutend größer. Die Wärme ist nicht, wie bei den Gasen, auf ziemlich enge Spektralregionen beschränkt, sondern erstreckt sich schon bei der verhältnißmäßig niedrigen Temperatur von 400° C. mit merklicher Intensität fast über das ganze infraroth Spektrum. Der Abhang dieser Ausstrahlungskurven ist viel steiler auf der Seite der kleineren Wellenlängen, als auf der entgegengesetzten Seite, und dieser Inklinationsunterschied würde, wie leicht ersichtlich, noch größer erscheinen, wenn man die Kurven auf das normale Spektrum reduzirte.

Ferner läßt sich bemerken, daß zwischen den erwähnten Temperaturgrenzen

das Ausstrahlungsmaximum des Kupferoxyds zwar eine gewisse, aber doch eine sehr kleine Ortsveränderung zeigt, während sich dagegen das Kohlenstoffmaximum, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Langley's und Desains' und Curie's, ziemlich stark verschiebt. Auch beim Platin war die beobachtete Verschiebung nur unbedeutend.

Eine größere Zahl hierauf bezüglichlicher Thatsachen wäre sehr erwünscht, und es ist zu hoffen, daß Langley, der gegenwärtig wahrscheinlich besser als sonst Jemand mit Erfahrung und Hilfsmitteln zu einer solchen Untersuchung ausgerüstet ist, nicht nur die absoluten Werthe der verschiedenen Strahlengattungen eines Körpers bei allen Temperaturen zwischen  $0^{\circ}$  C. und  $2000^{\circ}$  C. bekannt machen — wie er in einer seiner jüngsten Publikationen zugesagt hat — sondern daß er jene Untersuchung über mehrere verschiedene Körper ausdehnen werde. Falls es sich ergäbe, daß in der That der Gipfel der Ausstrahlungskurve beim Kohlenstoff stärker als bei den übrigen Elementen fortschreitet, so stände diese Eigenschaft vielleicht in Zusammenhang mit der großen Veränderlichkeit der spezifischen Wärme dieses Stoffes zwischen den für uns leicht zugänglichen Temperaturgrenzen; und man würde untersuchen müssen, ob nicht Bor und Silicium, was die Veränderlichkeit ihres Ausstrahlungsvermögens anbetrifft, mit Kohlenstoff Aehnlichkeit zeigen. Das Vorhandensein einer gewissen Beziehung zwischen der Verschiebung des Ausstrahlungsmaximums und dem Wachsen der spezifischen Wärme bei steigender Temperatur ist nicht unwahrscheinlich. Beide Erscheinungen erwecken ja die Vermuthung, daß das Kohlenstoffmolekül bei relativ niedrigen Temperaturen aus einer größeren Atomzahl als bei hohen Hitzegraden aufgebaut sei; die letzterwähnte Erscheinung auf Grund des Dulong und Petit'schen Gesetzes, die erstgenannte wegen einer Beziehung, welche zwischen dem Molekulargewichte und der Schwingungsperiode zu bestehen scheint (man sehe später, S. 78). Um aber von jenem muthmaßlichen Zusammenhange eine klare Vorstellung zu erhalten, würde es nöthig sein, bei Betrachtungen über spezifische Wärme und Temperatenausgleichung mit der Verschiedenheit der den Körpern eigenthümlichen Schwingungsperioden und mit ihrer deswegen ungleichen Fähigkeit, um von bestimmten Undulationen erwärmt zu werden, Rechnung zu halten. Dazu fehlen uns nun aber bis jetzt die erforderlichen Data.

Jetzt will ich noch einen nicht unmittelbar zu dem gegenwärtigen Gegenstand gehörenden Versuch besprechen, weil dessen Ergebniss einigermaßen zur Entwicklung der später zu beschreibenden theoretischen Ansichten beigetragen hat.

Nachdem es sich gezeigt hatte, daß bei unter Wärmeabgabe erfolgender Wasserbildung immer eine ganz bestimmte Strahlengruppe emittirt ward, wünschte ich zu wissen, ob die dieser Gruppe entsprechenden Vibrationsperioden vielleicht auch im flüssigen Wasser deutlich zu erkennen wären. Ich setzte mir deshalb die Aufgabe, das Absorptionsspektrum des Wassers zu untersuchen.

Um jenes Experiment möglichst rein zu gestalten, ließ ich die Strahlen einer willkürlichen Wärmequelle einen kleinen Wasserfall durchdringen und wich also dem störenden Einflusse gläserner Gefäßwände aus. Allerdings hätte man diesen Einfluß eliminiren können, wenn überhaupt noch genug Wärme nach dem Passiren des Glases übrig geblieben wäre; da aber das Glas auf einen großen Theil des dunklen

Spektrums eine sehr kräftige Absorption ausübt, wäre dann eine besonders starke Wärmequelle erforderlich gewesen, deren Anwendung neue Schwierigkeiten mit sich geführt hätte. Uebrigens war es bei der gewählten Vorrichtung unmöglich, daß der absorbierende Körper, indem er selbst erwärmt wurde, durch seine eigene Strahlung das Resultat beeinflusste.

Ein dünnes Kupferblech, in das eine rechteckige Oeffnung 22 mm lang und 7 mm breit eingeschnitten war, wurde vertikal vor den Spalt hingestellt. Dicht über der Oeffnung endete eine von oben kommende und unter einem kleinen Winkel gegen das Blech gerichtete Glasröhre, aus welcher unter konstantem Drucke Wasser ausströmte. Das Wasser verbreitete sich als eine dünne, durch die Oeffnung nicht unterbrochene Lamelle über das Blech: die Oeffnung war sozusagen durch eine kontinuierliche Wasserschicht verschlossen. In letzterer konnte man einige Stromlinien unterscheiden, welche indessen ihre Gestalt völlig ungeändert beibehielten, solange die Druckhöhe konstant blieb; wenn man die Wasserzufuhr abschloß und nachher wieder öffnete, erschienen die nämlichen Stromlinien.

Als Wärmequelle diente ein mit der Oeffnung dem Spalte zugewendeter Platintiegel, dessen Boden mittelst einer Bunsen'schen Flamme bis zur Rothgluth erhitzt ward. An jeder Stelle des Spektrums bestimmte ich nun zuerst die direkte Strahlung, d. i. indem die Wasserzufuhr abgeschlossen war, und unmittelbar darauf die von der Wasserschicht durchgelassene Wärme, so daß für jede Strahlengattung die Absorption sogleich in Prozenten der auffallenden Strahlung ausgedrückt werden konnte. Zwei Beobachtungsreihen habe ich auf diese Weise durchgeführt; die Ergebnisse zeigen in jenen beiden Reihen für die meisten Stellen des Spektrums beinahe vollkommene Uebereinstimmung; wo sich merkliche Unterschiede vorfanden, betrugen diese bis auf eine einzige Ausnahme weniger als 2%.

Nachstehend gebe ich die Tabelle der zweiten Reihe.

Minimal- ablenkung	Direkte Strahlung	Strahlung durch Wasser- schicht	Absorption	Minimal- ablenkung	Direkte Strahlung	Strahlung durch Wasser- schicht	Absorption
40°	3	2	33 %	39° 5'	215	18	91 1/2 %
39° 50'	9	6	33	39° 2' 30"	204	21	85
39° 40'	33	24	30	39°	177	24	86
39° 35'	67	49	27	38° 57' 30"	164	16	90
39° 30'	135	88	35	38° 55'	141	11	92
39° 25'	241	133	45	38° 50'	214 <sup>2)</sup>	7	96
39° 20'	334	148	56	38° 45'	163	5	97
39° 15'	197 <sup>1)</sup>	33	83	38° 40'	132	4	97
39° 12' 30"	225	20	91	38° 30'	80	2 1/2	97
39° 10'	214	15	93	38° 20'	52	1 1/2	97
39° 7' 30"	210	13	94	38° 10'	39	2	95

<sup>1)</sup> Die Wärmequelle wurde geschwächt.

<sup>2)</sup> Die Wärmequelle wurde verstärkt.

Den ersten drei Beobachtungen dieser Reihe entsprechen keine solche in der anderen Versuchsreihe, weil damals die Wärmequelle überhaupt schwächer war und an jenen Stellen die Ablenkungen zu klein ausfielen; die sich auf diese Beobachtungen beziehenden Zahlen der vierten Spalte verdienen also weniger Zutrauen als die übrigen. Eine gemeinschaftliche Ungenauigkeit haftet jedoch allen aufgeführten Absorptionsprozenten an, denn die Zurückwerfung an den beiden Grenzflächen des Wassers ist außer Acht gelassen und die Zahlen sind also alle zu groß. Da wir aber keinen Grund haben, beim Wasser eine prononcierte selektive Zurückwerfung vorauszusetzen, ist es sehr wahrscheinlich, daß unsere Beobachtungen doch annähernd den Lauf der Absorption vor Augen stellen.

Ein oberflächlicher Blick auf die Zahlen der vierten Spalte zeigt uns ein Absorptionsmaximum bei  $39^{\circ} 8'$  und ein zweites zwischen  $38^{\circ} 45'$  und  $38^{\circ} 20'$ . Das erstere Maximum würde also der stärksten Ausstrahlung des Wasserdampfes nicht völlig entsprechen, weil letztere bei  $39^{\circ} 13'$  liegt. Wenn wir aber das Resultat graphisch darstellen (Fig. 1, e, Tafel II), so ergibt sich, daß man die Absorptionskurve als eine Aufeinanderlagerung zweier einfachen Kurven betrachten kann. Es macht den Eindruck, als ob von  $39^{\circ} 30'$  bis  $38^{\circ} 45'$  kontinuierliche Absorption stattfände und auf dem so gebildeten Abhange eine zweite Erhebung aufläge; letztere würde dann, wenn die Grundlage horizontal wäre, ungefähr die Gestalt der Wahrscheinlichkeitskurve besitzen. Der Gipfel jener Erhebung befindet sich nun nicht bei  $39^{\circ} 8'$ , sondern einige Minuten mehr zur Seite der kleineren Wellenlängen, das heißt, näher beim Ausstrahlungsmaximum des Dampfes. Vielleicht werden spätere Untersuchungen das Bestehen einer vollkommenen Koinzidenz beweisen.

Die bei der chemischen Bildung des Wasserdampfes erweckten Schwingungsperioden sind also auch im Wasser deutlich zu erkennen; zu denselben gesellen sich dort aber andere Perioden, die das Auftreten einer zweiten, was die Lage des Maximums anbetrifft, noch nicht vollständig definierten Erhebung veranlassen.

Es würde allerdings von hoher Bedeutung sein, wenn man nun auch die Absorptionskurven des flüssigen Kohlenstoffdioxyds, des flüssigen Schwefeldioxyds und der flüssigen Salzsäure zu bestimmen im Stande wäre, um dieselben mit den Ausstrahlungsfiguren dieser Körper im gasigen Zustande vergleichen zu können; jedoch sind die einer solchen Untersuchung anhaftenden Schwierigkeiten nicht gering zu schätzen.

Falls sich wirklich als allgemein gültige Regel ergäbe, daß man in den Absorptionsspektren der Flüssigkeiten die unter gewissen Umständen von den zugehörigen Dämpfen veranlaßten Schwingungsperioden wiederfindet, so würden daraus vielleicht wichtige Folgerungen in Bezug auf die Konstitution der Flüssigkeiten hervorgehen. Eine ausführliche Untersuchung des selektiven Wärmeabsorptionsvermögens verschiedener Flüssigkeiten und ihrer Dämpfe wird gewiß eine lohnende Arbeit sein.

Wenn für jede Stelle des Spektrums die Absorption in Prozenten der dort vorhandenen Strahlungsenergie ausgedrückt wird, haben die in der Art gefundenen Kurven

über den Emissionskurven noch diesen Vorzug, daß sie von dem selektiven Absorptionsvermögen des Wärmemessapparates und der Steinsalzpräparate unabhängig sind und somit, genauer als die Emissionskurven, von den relativen Intensitäten der verschiedenen, einem Körper eigenthümlichen Schwingungsperioden ein Bild darstellen.

#### d) Nähere Untersuchung des brennenden Leuchtgases.

Für eine geraume Zeit mußten leider die Versuche eingestellt werden, da in Folge eines großen Leckes ein wahrer Regenguß im Zimmer niedergegangen war und die Apparate so übel zugerichtet hatte, daß ich mich genöthigt sah, dieselben ganz auseinander zu nehmen, manches Stück zu erneuern und neue Steinsalzpräparate anzuschaffen. Bei dieser Gelegenheit wurden zugleich einige Verbesserungen angebracht.

Bei den vorigen Beobachtungen war in der Bestimmung der Minimalablenkungen im dunklen Spektrum ein konstanter Fehler möglich. Denn nachdem man den Visirdraht auf die Natriumlinie eingestellt hatte, wurde das Bolometer erstens um etwa 15 mm zurückgeschoben, um das Streifchen in die Fokalebene der mittleren dunklen Strahlen zu bringen, und zweitens mittelst der Schraube *Z* um ungefähr 14 mm gesenkt, damit es an die vorher vom Visirdrahte eingenommene Stelle des Spektrums träte. Während der ersten Manipulation sollte der Draht genau längs der optischen Achse der Steinsalzlinsen gleiten und beim Niederschrauben sollte gerade die Mittellinie des nur 0,3 mm breiten Bolometerstreifchens den Visirdraht im Spektrum ersetzen. Man konnte sich aber von dem Zutreffen dieser Voraussetzungen nicht überzeugen und war in dieser Hinsicht also ganz von der Geschicklichkeit des Mechanikers abhängig.

Zwar würde ein bei jenen Verschiebungen eintretender Fehler auf den allgemeinen Charakter der Resultate und auf die relative Lage der Maxima im dunklen Spektrum keinen merklichen Einfluß ausüben, aber ich wünschte mich doch zu bemühen, auch den absoluten Werthen der Ablenkungswinkel womöglich einen höheren Grad von Genauigkeit zu ertheilen.

Es hat sich nun herausgestellt, daß bei den Steinsalzlinsen der optische Mittelpunkt nicht genau mit dem geometrischen (d. i. mit dem Mittelpunkte der Linsenperipherie) zusammenfiel, und daß also, wenn die Linsen mit ihren Hauptebenen senkrecht auf einen Radius des Spektrometers gestellt waren, ein in einem Punkte der geometrischen Achse liegendes Bild des Spalts auf einer optischen Nebenachse lag. Diese beiden Achsen bildeten einen Winkel von annähernd 20' miteinander. Da nun bei einer radialen Verschiebung des Bolometers das Streifchen längs der geometrischen Achse fortschreiet, entfernt es sich von der in Rede stehenden optischen Nebenachse. Wenn die Verschiebung 15 mm beträgt, kann die Entfernung im ungünstigsten Falle (d. i. wenn die zwei Achsen in einer horizontalen Ebene liegen) sich auf 0,1 mm belaufen, was im Spektrum einem Deviationsunterschiede von etwa 1' entspricht. Während man also bei den Beobachtungen im dunklen Spektrum an der Skala *S'* die Winkelabstände von der Natriumlinie abzulesen meint, mißt man in der That die Abstände von einem um 1' diesseits oder jenseits der *D*-Linie liegenden Punkte.

Bei der erneuten Aufstellung des Apparates wurde größere Sorgfalt auf das Centriren der Linsen verwendet und die übrig bleibende Excentrizität des optischen Mittelpunktes durch Drehung der Linsen in eine vertikale Ebene gebracht.

Die zweite Fehlerquelle lag in der Voraussetzung, daß die Mitte des Bolometerstreifchens genau an die zuvor von dem Visirdrahte eingenommene Stelle des Spektrums trat. Dabei war eine Abweichung von höchstens ein paar Zehntelmillimetern, d. i. von 1' oder 2' möglich und nicht zu kontrolliren. Man könnte zwar die Stelle, wo die Wärmewirkung des Natriumlichtes ein Maximum ist, als Ausgangspunkt wählen, jene Wärmewirkung zeigte sich jedoch äußerst schwach und gestattete keine genaue Einstellung.

Diesem Uebelstande auszuweichen, ließ ich die Wand zwischen den beiden Oeffnungen *b* des Bolometers durchbohren<sup>1)</sup>, stellte das kleine Fernrohr etwas höher und benutzte das Bolometerstreifchen selbst an Stelle des Visirdrahtes.

Weitere Verbesserungen waren rein mechanischer Natur, es wäre ohne Interesse, dieselben hier besonders aufzuführen.

Da die Flamme des Leuchtgases wegen ihrer vielfachen praktischen Verwendung von ungemein hoher Bedeutung ist, wünschte ich derselben ein ausführlicheres Studium zu widmen und stellte mir zunächst die Aufgabe, die spektrale Vertheilung der ausgestrahlten Wärme für die verschiedenen Stadien des Verbrennungsprozesses gesondert zu ermitteln.

Die flache Flamme eines Zweilochbrenners (bec Manchester) wurde so vor den Spalt des Spektrometers aufgestellt, daß ihre flache Seite dem Wasserschirme parallel war, während der Brenner, damit die verschiedenen Flammenschichten annähernd vertikal kämen, eine horizontale Richtung besaß. (Man sehe die Abbildung auf Tafel III.) Die Flamme befand sich so nahe an dem Schirme, daß die durch den Spalt und die Kollimatorlinse auf das Prisma treffende Strahlung nur von einem ganz kleinen, rechteckig begrenzten Theile der Flamme herrührte. Letztere wurde nun jedesmal in horizontaler Richtung um eine kleine Strecke verschoben, so daß nacheinander die in der Zeichnung mit 1 bis 10 markirten Stellen vor den Spalt kamen. 1, 2 und 3 befinden sich in dem dunklen, bläulichen Theile der Flamme; 4 dort, wo eben das Leuchten anfängt; 5 in der röthlich gefärbten, 6 in der hellsten Zone und 7 in der äußersten Schicht, wo das Licht wiederum röthliche Farbe hat. Die Stellen 8, 9 und 10 endlich liegen ganz außerhalb der Flamme.

Folgende Tabelle enthält die beobachtete Wärmevertheilung in den Spektren jener verschiedenen Schichten. Die Länge des Spaltes betrug bei diesen Versuchen 9 mm, die Breite 0,3 mm.

---

<sup>1)</sup> Es war diese Durchbohrung nicht gleich Anfangs hergestellt, weil ich damals meinte, Gitter aus Stanniol als empfindliche Stromleiter anwenden zu müssen und durch dieselben doch nicht hätte hindurchsehen können.

Minimal- ablenkung	Dunkler Theil			Leuchtender Theil				Aufserhalb der Flamme			11
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
40° 40'											4
40° 30'					1/2	2	1 1/2				6 1/2
40° 20'					1	3	2				15
40° 10'					2	5	3 1/2				24
40°				1	4 1/2	7	4 1/2				44
39° 55'					6 1/2	9 1/2	6				56
39° 50'				2	8	13	6 1/2	1			78
39° 45'				3	10 1/2	19	10	1			110
39° 40'			1	4 1/2	16	25	13	1 1/2			136
39° 35'					21	29 1/2	14 1/2	3			178
39° 30'	1	1	3	6	25	37	15	3 1/2			203
39° 25'	2	3	6	9	25	40	17 1/2	5			206
39° 20'	4	7 1/2	11	15	32	39	21	12	9		210
39° 17' 30"	9	13	18	24	40	47	29	20	16	13 1/2	247
39° 15'	11	16	24	29	43	48 1/2	40	23 1/2	21	17	248
39° 12' 30"	9	13	18 1/2	22	28	39 1/2	28	16	16	13	186
39° 10'	6	9	11 1/2	13	19	25	16 1/2	9	8		105
39° 5'	3	4	3	4	7	12 1/2	6	3	3		47
39°	1	2	5	7	11	14	13 1/2	13	9		67
38° 57' 30"	3 1/2	10	21	30	37	43	43	42	34	31	172
38° 55'	10	19	40	53 1/2	75	90	93	90	88	70	328
38° 52' 30"	9	16 1/2	35	46	65	81	86	82	80	61	290
38° 50'	4	8	17	22	30	41	42	36	30		133
38° 45'	2	3	6	7	10	11	12	6			37
38° 40'			3 1/2	5 1/2	7	7	7	4			30
38° 30'			3 1/2	2	3	4	4				17
38° 20'			2			2	2				9
38° 10'						3					16
38°						3					12
37° 50'											10

Die letzte Kolumne bezieht sich auf das Spektrum der nämlichen Flamme, wenn dieselbe vertikal gestellt und mit der schmalen Kante in der Höhe des hellsten Theiles dem Spalte zugewendet war.

In Fig. 2 Tafel III sind die Resultate graphisch dargestellt; nur wurden, um die Figur nicht zu überladen, die den Spalten 8, 9 und 10 entsprechenden Kurven weggelassen.

Man sieht, daß in dem dunkeln Theile nur die Maxima des Wassers und der Kohlensäure auftreten. Anfangs ist das Wassermaximum das größere; die Ausstrahlung der Kohlensäure nimmt aber schneller an Intensität zu, so daß dieselbe schon an



der mit 3 bezeichneten Stelle die Strahlung des Wassers bedeutend übersteigt. Bei 4 kommt eine neue Erhebung diesseits der Wasserkurve hinzu, welche wir dem glühenden Kohlenstoffe zuzuschreiben berechtigt sind. In der mit 5 bezeichneten ersten rothen Zone hat diese Erhebung schon bedeutende Dimensionen angenommen. Man kann die Stelle und die Größe ihres Maximums annäherungsweise bestimmen, indem man die vermuthlichen Ordinaten der Wasserkurve von den beobachteten Ordinaten abzieht und so die punktirte Linie 5a, welche das Spektrum der von dem Kohlenstoffe ausgestrahlten Wärme darstellen soll, konstruirt. Verfährt man in ähnlicher Weise bei den Kurven 6 und 7, welche der weißen und der zweiten rothen Zone entsprechen, so ergibt sich unzweifelhaft, daß die Maximumordinate der Kohlenstoffkurve in 6 den größten Werth erreicht — was allerdings zu erwarten war — und in 7 wieder bedeutend gesunken ist. An den Stellen 8, 9 und 10 ist die Kohlenstofferhebung ganz verschwunden.

Die von der Kohlensäure herrührende Strahlung nimmt von 1 bis 7 stetig an Intensität zu, und sogar außerhalb der Flamme, an den Stellen 8 und 9, behält sie ihren größten Werth fast unverringert bei. In 2 cm Entfernung von der sichtbaren Flamme strahlt die Kohlensäure noch beinahe ebensoviel Wärme aus als an der Stelle 5 im leuchtenden Theile.

In welcher Zone die Ausstrahlung des Wasserdampfes ihren Maximalwerth erreicht, läßt sich, wegen der Superposition der Wasserkurven mit den Kohlenstoffkurven, weniger leicht bestimmen. Die punktirten Kohlenstoffkurven sind jedesmal in der Art gezogen, daß die für die Strahlung des Wassers übrig bleibenden Ordinaten, auf eine horizontale Abscissenachse aufgetragen, eine Kurve von ungefähr symmetrischer, den sonstigen Wasserkurven ähnlicher Gestalt ergeben. Wenn die so eingeführte Trennung zwischen der von den Kohlentheilchen herrührenden und der dem Wasserdampfe entstammenden Wärmestrahlung von der Wirklichkeit nicht zu weit entfernt ist, so wächst das Wassermaximum stetig bis in die 5. Zone, wird etwas kleiner in der 6., steigt wiederum in der 7., um nachher langsam und gleichmäßig an Intensität zu verlieren.

Die drei Kurven in Fig. 3, Tafel III geben ein Bild von den successiven Werthen der Maximalordinaten für die Wärmestrahlung des Wasserdampfes, der Kohlensäure und des Kohlenstoffes. Wie man sieht, erreicht die Strahlung des Wassers eher ihren Maximalwerth als die der Kohlensäure. Mit der von Blochmann<sup>1)</sup> aus der che-

---

<sup>1)</sup> Man sehe S. 15 dieser Abhandlung.

Da der Kohlenstoff zum Sauerstoff größere Affinität besitzt als der Wasserstoff, wie n. A. aus den Explosionsversuchen von Kersten hervorgegangen war, schrieb Blochmann das eher Verbrennen des Wasserstoffes dem raschen Aufsteigen und Diffundiren dieses Gases zu.

Gewiss werden diese Prozesse die Mischung des Wasserstoffes mit dem Sauerstoffe der Atmosphäre ein wenig fördern; ich glaube aber, daß eine andere Ursache für das Auftreten der in Rede stehenden Erscheinung weit wirksamer ist.

Der Kohlenstoff kann mit dem Sauerstoffe nicht in Verbindung treten, ehe die Kohlenwasserstoffe dissoziiert sind. Dazu ist aber Wärme erforderlich, und diese wird hauptsächlich geliefert durch die Verbrennung des dem Leuchtgase beigemischten freien Wasserstoffes. Da jetzt in der unmittelbaren Umgebung der dissoziierten Kohlenwasserstoffe nur wenig — wenn überhaupt — freier Sauerstoff übrig geblieben

mischen Analyse der Flammengase hergeleiteten Folgerung, daß der Wasserstoff eher verbrenne als der Kohlenstoff, ist dieses Ergebniss in vollkommener Uebereinstimmung.

Die Einsenkung, welche die auf das Wasser sich beziehende Kurve in der 6. Zone zeigt, rührt vielleicht davon her, daß ein ziemlich erheblicher Theil des schon entstandenen Wasserdampfes durch den glühenden Kohlenstoff reduziert wird; der in Freiheit gesetzte Wasserstoff wird dann in der 7. Zone aufs Neue verbrennen und also die zweite Zunahme des Wassermaximums veranlassen.

Das Wärmespektrum der hellsten Zone dieser flachen Flamme zeigt einen ziemlich großen Unterschied mit dem früher (S. 49) beschriebenen Spektrum der spitzen Leuchtgasflamme. Bei der letzteren Quelle war das Maximum des glühenden Kohlenstoffes verhältnißmäßig viel größer als bei der flachen Flamme, es überragte nicht nur den höchsten Punkt der nahe liegenden Wasserkurve, sondern sogar das Kohlensäuremaximum.

Es läßt sich dieser Unterschied indessen aus der abweichenden Gestalt der Flammen ganz zur Genüge erklären. Denken wir uns denjenigen Theil der beiden Flammen, dessen Strahlung während der Beobachtungen durch den Spalt hindurch die vordere Fläche des Prismas erreichen konnte, herausgeschnitten und betrachten wir denselben gesondert, so sehen wir, daß es für beide Fälle aus zwei äußeren, nur glühende Gase enthaltenden Schichten besteht, welche eine leuchtende Schicht zwischen sich einschließen. Letztere ist nun aber in der spitzen Flamme bedeutend dicker als in der flachen, während wir keinen Grund haben, einen ähnlichen Dickenunterschied bei den nichtleuchtenden Hüllen vorauszusetzen. Im Spektrum der spitzen Flamme mußte also die Kohlenstofferhebung eine relativ bedeutendere sein. Spätere Beobachtungen an einer runden „massiven“ Flamme haben diese Anschauung bestätigt, indem sich dabei das Kohlenstoffmaximum wiederum entschieden über die beiden anderen hervorragend zeigte.

Die in der letzten Spalte vorstehender Tabelle aufgeführten Beobachtungsergebnisse, von denen die große Kurve auf Tafel III ein Bild darstellt, sind mit dem Erwähnten nicht, wie es auf den ersten Blick erscheinen möchte, in Streit. Freilich strahlte bei jenem Versuche eine mehr als 60 mm dicke leuchtende Schicht auf das Bolometer; weil aber die Flamme in ihrer damaligen Stellung der Art der Sache nach weiter vom Spalt entfernt sein mußte, traf nicht nur die Strahlung jener mittleren, sondern gleich gut die der beiden dicht daneben befindlichen äußeren Schichten, welche nun ebenfalls 60 mm dick waren, auf das Prisma. Die Verhältnisse gestalteten sich somit fast genau, wie bei der 6. Versuchsreihe, und es kann uns deshalb nicht wundern, daß die Kurven 6 und 11 große Aehnlichkeit zeigen.

---

ist, müssen dieselben etwas höher in die Flamme aufsteigen, um eine genügende Menge von dem Verbrennungsgase anzutreffen. Zwar werden diejenigen Wassermoleküle, welche im Bereiche des freien Kohlenstoffes bleiben, höchstwahrscheinlich sofort von diesem unter Kohlenoxydbildung reduziert; denn man findet, falls, wie bei Kersten's Verpuffungsversuchen, der Wasserdampf gar nicht entweichen kann, bei der Analyse der Verbrennungsprodukte nur dann Wasser, wenn nach Oxydation alles Kohlenstoffes noch Sauerstoff übrig geblieben ist. In der Flamme aber entfernt sich ein bedeutender Theil des Wasserdampfes bald aus dem Bereiche des Kohlenstoffes, und dies ist meiner Meinung nach die Hauptursache für den scheinbaren Widerspruch zwischen der erwähnten Flammerscheinung und gewissen chemischen Thatsachen.

Wegen der Kürze der für diese Arbeit noch verfügbaren Zeit war ich leider nicht im Stande, das Wärmespektrum karburirten Leuchtgases und schwerer mit rußender Flamme brennender Kohlenwasserstoffe einer Prüfung zu unterwerfen. Ich bezweifle indessen nicht, daß bei diesen Flammen die Kohlenstoffhebung noch verhältnißmäßig weit größere Dimensionen als bei der gewöhnlichen Leuchtgasflamme annehmen wird.

Zum Schluß will ich noch eine Thatsache betonen, welche für die Praxis von besonders großer Wichtigkeit ist.

Während die Strahlung der gasigen Verbrennungsprodukte, sogar wenn dieselbe äußerst kräftig ist, sich immer auf ziemlich enge Spektralregionen beschränkt, erstreckt sich die Kohlenstoffbildung mit merklicher Intensität über einen sehr großen Theil des von uns untersuchten Spektrums. Ebenso wie die von dem Kohlenstoffe herrührende Strahlengattungen scheinen zwar auch die verschiedenen Wellen eines Gases eine kontinuierliche Reihe mit einem einzigen bedeutenden Maximum zu bilden<sup>1)</sup>; jedoch sind bei gleicher Höhe des Maximums Anstieg und Abhang bei den Gaskurven viel steiler als bei der Kohlenstoffkurve. Zumal wenn die Kurven niedrig sind, tritt jener Unterschied besonders deutlich hervor. Offenbar muß diese Thatsache mit der großen Ausstrahlungsfähigkeit des Kohlenstoffes den Gasen gegenüber in engem Zusammenhange stehen. Auf die große Bedeutung jener Verhältnisse für Heizverfahren kommen wir später zurück.

Die auf Stellen außerhalb der Flamme bezüglichen Versuchsreihen 8, 9 und 10 ergaben, daß die Strahlung der Verbrennungsprodukte, nachdem dieselben die Flamme schon verlassen haben, ihrer Art nach merklich unverändert und also in relativ engen Spektralbezirken eingeschlossen bleibt. Auch die Temperatur, welche in einiger Entfernung von der Flamme unzweifelhaft viel niedriger ist als im Innern, scheint die Lage der Maxima nicht und die Gestalt der Ausstrahlungskurven kaum zu beeinflussen.

---

### III. Folgerungen.

#### a) Allgemeine Bemerkungen zu den Ergebnissen der vorstehenden Versuche.

Wenn wir die aus der Beobachtung der Emissionsspektren verbrennender Gase sich ergebenden Resultate überblicken, erschen wir zunächst, daß in dem Wärmespektrum einer Flamme die verschiedenen Verbrennungsprodukte sich im Allgemeinen deutlich erkennen lassen, da die Flammenwärme wesentlich von jenen Produkten aus-

---

<sup>1)</sup> Die Möglichkeit ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß bei Benutzung eines feineren Wärme-meßapparates die breiten Bande sich in schmalere oder sogar in Linien werden auflösen lassen. Wahrscheinlich ist das aber nach den bisherigen Erfahrungen nicht; einmal weil bei unseren Versuchen die Abhänge der Kurven eines einfachen Verbrennungsproduktes niemals Unregelmäßigkeiten von einiger Bedeutung erkennen ließen, obgleich das Bolometerstreifen nur eine Breite von 3' einnahm; andermal weil Beobachtungen im leuchtenden Spektrum schon längst gezeigt haben, daß auch Gase, wenn nur der Druck nicht zu gering ist, ein vollkommen ununterbrochenes Spektrum geben können.

gegeben wird und die Strahlung eines jeden eine ganz bestimmte Stelle im Spektrum einnimmt.

Jedes gasige Verbrennungsprodukt<sup>1)</sup> emittirt jedoch nicht eine einzige Strahlungsgattung, sondern eine ganze Reihe verschiedener Wellen, deren Intensitäten zu beiden Seiten eines Maximums gleichmäßig und beinahe<sup>2)</sup> symmetrisch abnehmen, in einer solchen Weise, daß die Strahlungskurve große Aehnlichkeit mit der Wahrscheinlichkeitskurve zeigt. Dies gilt zwar für das prismatische Spektrum; weil aber in dem ganzen Gebiete, wo sich die neu entdeckten Maxima vorfinden, nach Langley's Angabe die Wellenlänge annähernd eine lineare Funktion des Deviationswinkels ist, wird die Gestalt der verschiedenen Ausstrahlungskurven, auf das normale Spektrum bezogen, den nämlichen Typus fast unverändert beibehalten.

Die durch die Ordinaten der Emissionskurven dargestellten absoluten Intensitäten der verschiedenen Strahlungsgattungen hängen von Temperatur und Größe der Flamme, von der Ausflugschwindigkeit der brennbaren Gase u. s. w. ab; es haben jene Umstände vielleicht sogar einen merklichen Einfluß auf die relativen Intensitäten der verschiedenen, von einem und demselben Verbrennungsprodukte ausgehenden Wellen, insofern sie die Steilheit der Kurven modifiziren mögen; aber die Lage des Maximums ist für jedes Verbrennungsprodukt eine ganz bestimmte Größe, welche weder von der Temperatur, noch von der Zusammensetzung des Gases vor der Verbrennung merkbar abhängig ist<sup>3)</sup>.

Daß die Gestalt der Kurven annähernd symmetrisch und die Lage ihrer Maxima konstant gefunden ward, wird man einer groben Ungenauigkeit der Versuchsmethode, durch welche ziemlich bedeutende Abweichungen der Beobachtung entgangen sein

---

<sup>1)</sup> Mit Ausnahme der Kohlenwasserstoffflammen, wo fester Kohlenstoff als Zwischenprodukt auftritt, wurden bis jetzt nur Flammen mit gasigen Verbrennungsprodukten spektrobolometrisch untersucht. Ich wünschte nun auch die Siliciumwasserstoffflamme einer Prüfung zu unterwerfen, weil das  $\text{SiO}_2$  erst in der Knallgasflamme schmilzt und also, aller Wahrscheinlichkeit nach, bei seiner Bildung in der Wasserstoffflamme sich bald zu festen Partikelchen anhäuft.

Es hat mir jedoch leider nicht gelingen wollen, mit den mir zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln eine genügend große Quantität  $\text{SiH}_4$  zu bereiten.

<sup>2)</sup> Durchgängig ist der Abhang auf der Seite der größeren Wellenlängen etwas weniger steil.

<sup>3)</sup> Die Versuche von Burch mit der Kohlenoxydflamme (man sehe S. 24) haben gezeigt, daß das kontinuierliche Licht dieser Flamme bei Erniedrigung des Druckes sich in den hellsten Theilen des Spektrums zusammenzieht, gleichsam immer schmäler werdende Banden bildend. Es läßt sich erwarten, daß Aehnliches auch bei den dunkeln Strahlen vor sich gehe und daß also, wenn wir unsere Flammen vor den Spalt des Spektrobolometers in verdünnter Atmosphäre brennen lassen, die Ausstrahlungskurven sich auf immer engere Spektralstrecken einschränken werden, während die Maxima ihre Stellen nicht ändern. Der experimentellen Prüfung dieser allerdings nicht gewagten Voraussage wird eine spätere Untersuchung gewidmet sein.

Eine Konjektur, welche durch die Bestätigung des letzterwähnten Satzes eine wesentliche Stütze erhalten würde, wage ich indessen schon hier aufzuwerfen.

Wenn wir in der Fig. 1, Tafel II die Stelle des Kohlenstoffmaximums mit der Lage des von Langley im Sonnenspektrum aufgefundenen starken Absorptionsbandes  $\Omega$  vergleichen, zeigt sich eine auffallende Koinzidenz. Und da der Kohlenstoff ein Körper von so außerordentlich großer Verbreitung ist, würde es gewiss sehr wunderbar sein, wenn derselbe in der Sonnenumgebung fehlte.

Es thut sich also unwillkürlich die Frage auf, ob nicht vielleicht das kalte Band  $\Omega$  von der Absorption durch kosmischen oder solaren Kohlenstoff herrühre.

sollten, nicht zuschreiben können. Denn mit den nämlichen Apparaten und unter gleichen Bedingungen wurde die asymmetrische Gestalt der Ausstrahlungskurven fester Körper ebenfalls beobachtet, und ich konstatierte, wie Langley, ein deutliches Fortschreiten des Maximums — nach der Seite der kleinen Wellenlängen bei steigender Temperatur — wenn ein mit Ruß überzogenes Kupferblech den strahlenden Körper darstellte.

Wie schon bemerkt, zeigt sich die Natur der bei der Bildung eines Verbrennungsproduktes hauptsächlich ausgesandten Strahlen von der Art und Weise, in welcher die dasselbe konstituierenden Atome vor ihrer Vereinigung gruppirt waren, nicht merkbar abhängig. Es sei z. B. das Kohlendioxyd bei der Verbrennung entweder von Kohlenwasserstoffen oder von Kohlenoxyd, oder von Schwefelkohlenstoff entstanden, immer tritt das Ausstrahlungsmaximum genau an der nämlichen Stelle des Spektrums auf. Diese Thatsache erweckt die Vermuthung, daß wir es hier nicht mit gewissen, von der Natur der Reaktionserschütterung abhängigen Bewegungen, sondern vielmehr mit bestimmten, der neu gebildeten Verbindung eigenthümlichen Schwingungsarten zu thun haben.

Der Umstand ferner, daß bei der Entstehung eines jeden der in Rede stehenden Verbindungen nur eine einzige Strahlengruppe mit großer Intensität auftritt, macht es wahrscheinlich, daß die ausgestrahlten Wellen uns mit den Hauptperioden, durch welche die Moleküle charakterisirt sind, in Kenntniß setzen.

In dieser Auffassung werden wir bestärkt durch das Ergebniß der Untersuchung über das selektive Absorptionsvermögen des Wassers. Dabei zeigte sich nämlich, daß gerade diejenigen Strahlengattungen, welche eine Flamme während der chemischen Bildung des Wasserdampfes vorzugsweise aussendet, auch in stärkerem Maße als die beiderseits daneben befindlichen Wellen vom flüssigen Wasser absorbirt werden, und daß also im Wasser eine große Menge Theilchen vorhanden sind, deren eigenthümliche Schwingungen mit den in der Wasserstofflamme hervorgerufenen Bewegungen der Periode nach gerade übereinstimmen. Reiner wäre freilich die Bestätigung gewesen, wenn man die Absorptionskurve des Wasserdampfes bestimmt hätte, und wenn in derselben die zweite Erhebung der Kurve *e* (Fig. 1, Taf. II) nicht gefunden wäre; meines Erachtens ist aber die bekannte Hypothese, daß flüssiges Wasser Polymere von  $H_2O$  enthält, nicht unannehmbar; diese Polymeren würden dann Strahlen von größerer Wellenlänge zu absorbiren im Stande sein und dürften also das Auftreten der zweiten Erhebung veranlaßt haben. Dies ist indessen nur eine Hypothese, und deshalb kann die Gestalt der gefundenen Absorptionskurve keinesfalls den Beweis liefern für die Behauptung, daß wir die Hauptschwingungsperiode der  $H_2O$ -Moleküle kennen gelernt haben; jedenfalls aber wird durch das Resultat jener Untersuchung die Wahrscheinlichkeit der ausgesprochenen Behauptung erhöht.

Es ist übrigens eine bekannte Thatsache, daß keine sonstigen Wärmestrahlen so stark von Wasserdampf absorbirt werden als diejenigen, welche von der Wasserstofflamme herrühren, und daß das Kohlendioxyd für die Strahlung einer Kohlenoxydlamme nahezu undurchdringlich ist.

Tyndall<sup>1)</sup> ließ eine Wasserstoffflamme auf seine Thermosäule strahlen durch eine innen polirte 4 Fuß lange Röhre, welche zuerst luftleer war, darauf mit trockner atmosphärischer Luft und nachher mit nicht getrockneter Zimmerluft gefüllt wurde. Die trockene Luft absorbierte von der Strahlung der Wasserstoffflamme 0%, die ungetrocknete 17,2% und an einem feuchteren Tage sogar 20,3%. Von der Wärmestrahlung einer durch Elektrizität glühenden Platinspirale hingegen hielt feuchte Luft nur 5,8% zurück. „We may infer,“ sagt Tyndall, „from the foregoing powerful action of atmospheric vapour on the radiation from the hydrogen flame, that synchronism reigns between the molecular vibrations of the flame at a temperature (according to Bunsen) of 5898° Fahr. and those of aqueous vapour at a temperature of 60° Fahr. The enormous temperature of the hydrogen flame increases the atomic amplitude or width of swing, but does not change the period of oscillation.“

Von der Strahlung einer Kohlenoxydflamme absorbiert nach Tyndall die Kohlensäure bei verschiedenen Spannungen die nachfolgenden, in Prozenten ausgedrückten Mengen:

Spannung	Absorption
25,4 mm	48,0 %
50,8	55,5
76,2	60,3
101,6	65,1
127,0	68,6
254,0	74,3

so daß eine Kohlensäureschicht von genügender Dichte für die Wärme einer Kohlenoxydflamme als adiatherman betrachtet werden kann.

Auch aus einem theoretischen Gesichtspunkte ist es sehr wahrscheinlich, daß die Wärme, welche eine Flamme in Form von Strahlung verläßt, in einer starken Schwingung der Verbrennungsprodukte mit den ihnen eigenthümlichen Perioden bestehe.

Denn die in einer Flamme entwickelte Wärme möge nach der älteren Auffassung den Aequivalenzwerth einer verloren gegangenen Menge potentieller Energie — welche bei der Sättigung der chemischen Affinitäten in aktuelle übergeht — darstellen, oder sie möge nach den neueren Anschauungen für einen Theil der vorher in den Konstituenten der neuen Verbindung enthalten gewesenen Menge kinetischer Energie an die Stelle getreten sein — es unterliegt jedenfalls keinem Zweifel, daß die Wärmeentwicklung eine Folge von der Bildung der Verbrennungsprodukte ist. Nur letztere können somit die unmittelbaren Träger der Wärmebewegung sein, denn da, wo die Wärme erzeugt wird, sind die unverbrannten Moleküle schon verschwunden.

Man unterscheidet die Energie der Wärmebewegung in translatorische, rotatorische und vibratorische Energie der Moleküle und in Energie der Atome, welche letztere indessen durchgängig den kleineren Theil darstellen soll. Die Strahlung einer Flamme dürfte nun schwerlich von etwas Anderem als von der vibratorischen

<sup>1)</sup> Tyndall, Heat a mode of motion, 6. edit. p. 412.

Energie der neu gebildeten Moleküle und ihrer Atome herrühren. Wenn also die Vorstellung richtig ist, daß wir auch die Bewegungen der Moleküle selbst (und nicht etwa ausschließlich der Atome in den Molekülen) als Wärme wahrnehmen, so muß die Wärmestrahlung uns, vielleicht nebst den Atomschwingungen, auch die molekularen Schwingungen der Verbrennungsprodukte ihrer Natur nach offenbaren. Da wir nun für jedes Verbrennungsprodukt (mit Ausnahme der Phosphorsäure) nur ein einziges bedeutendes Strahlungsmaximum gefunden haben, scheinen die Atomschwingungen hier im Allgemeinen eine ganz untergeordnete Rolle zu spielen, und alles deutet also darauf hin, daß wir in dem Studium der Ausstrahlungs- und der Absorptionsmaxima ein Mittel besitzen, das uns eine ganze Reihe neuer physikalischer Konstanten, nämlich die charakteristischen Schwingungsperioden der Moleküle wird kennen lehren.

Insofern die Tabelle auf Seite 44 und die in Uebereinstimmung damit gezeichnete Kurve auf Tafel II in richtiger Weise den Zusammenhang zwischen den Wellenlängen der Strahlen und den Minimalablenkungen im Steinsalzprisma darstellen, wird es möglich sein, die Länge derjenigen Wellen, welche nach den erwähnten Versuchen von den verschiedenen Verbrennungsprodukten in maximo ausgestrahlt werden, näherungsweise anzugeben.

Strahlender Körper	Molekulargewicht	Wellenlänge der charakteristischen Strahlen
H <sub>2</sub> O	18	2,73 $\mu$ <sup>1)</sup>
CO (?)	28	2,85
HCl	36 1/2	3,68
CO <sub>2</sub>	44	4,57
COS	60	8,18
SO <sub>2</sub>	64	10,01
HBr	81	> 15,— (?)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142	> 80,— (?)

Nimmt man die Molekulargewichte als Abscissen, die Wellenlängen als Ordinate, so liegen deren Endpunkte, wie sich aus Fig. 1 Tafel IV ergibt, auf einer ziemlich

<sup>1)</sup> Den hier aufgeführten Wellenlängen sind die ursprünglich gefundenen Deviationswinkel zu Grunde gelegt. Entsprechend der spätern, nach erneuter Aufstellung des Apparates gemachten Beobachtungen (S. 71) muß ihnen aber eine negative Korrektur zugefügt werden, so daß z. B. die Wellenlänge des Wassermaximums 2,57  $\mu$ , die des Kohlensäuremaximums 4,31  $\mu$  und des Maximums der schwefligen Säure 9,75  $\mu$  betragen würde. Ich behalte mir indessen die nähere Bestimmung der absoluten Deviationswinkel vor, weil die Apparate immer noch der Verbesserung fähig sind.

In einer neulich erschienenen Arbeit über „das unsichtbare Sonnen- und Mondspektrum“ (Am. Journ. Sc. [3] XXXVI, p. 397—410, Dec. 1888) giebt S. P. Langley eine Beschreibung und Zeichnung von der Vertheilung der Energie im normalen Sonnenspektrum bis an die Wellenlänge 18  $\mu$ , während seine früheren Messungen sich nur auf Strahlen bis  $\lambda = 2,7 \mu$  bezogen. — Er fand u. A. zwei starke Absorptionsbande, von denen sich das eine (X) etwa von 2,57  $\mu$  bis 2,67  $\mu$ , das andere (Y) von 4,15  $\mu$  bis 4,45  $\mu$  erstreckte. Wegen der Veränderlichkeit der Breite dieser Bande mit der Jahreszeit und der Tagesstunde schreibt Langley das Auftreten derselben einer selektiven Absorption durch die Atmosphäre zu. Nach unseren Beobachtungen unterliegt es nun wohl keinem Zweifel, daß der atmosphärische Wasserdampf das erste, die Kohlensäure das zweite dieser Bande verursacht.

gleichmäßig laufenden, sehr schnell steigenden Kurve. Vermuthungsweise verlängert, läßt diese Kurve das Maximum des HBr bei gut  $18\mu$ , dasjenige des  $P_2O_5$  vorbei  $60\mu$  erwarten.

Der S. 58 erwähnte Versuch in Betreff auf die Strahlung einer Flamme, in welcher sich Bromwasserstoffsäure bildet, war freilich nicht entscheidend; jedoch spricht die Wahrscheinlichkeit für den Schluss, daß die von HBr hauptsächlich ausgeschiedene Strahlung nicht in denjenigen Theil des Spektrums fällt, wo die Wellenlänge kleiner als  $15\mu$  ist. Und was die Hauptperiode des  $P_2O_5$  anbetrifft, nach dem S. 64 Gesagten ließen sich die beobachteten Thatsachen durch die Annahme erklären, daß es ein Strahlungsmaximum giebt, dessen Minimalablenkung in einem Steinsalzprisma mit brechendem Winkel von  $60^\circ$  weniger als  $25^\circ$  beträgt. Wenn es gestattet ist, Langley's Dispersionskurve bis dahin in Form einer geraden Linie zu verlängern, würde an jener Stelle die Wellenlänge schon mehr als  $80\mu$  betragen, und die Wellenlänge der Hauptstrahlung des  $P_2O_5$  würde somit jenen Werth noch übersteigen.

Einen schematischen Ueberblick von der relativen Lage der verschiedenen Ausstrahlungsmaxima in dem normalen Spektrum giebt Fig. 2, Tafel IV<sup>1)</sup>. Die Höhe des Gipfels ist für jede Kurve willkürlich gewählt, aber die Gestalt der Kurven ist näherungsweise so gezeichnet, wie sie sich in einem Diffractionsspektrum bei jenen Höhen der Maxima wirklich ergeben würde. Weil in dem größten Theil des Spektrums die Wellenlängenintervalle den Deviationsintervallen beinahe proportional sind, weicht die Form der meisten Kurven von der im prismatischen Spektrum beobachteten nicht wesentlich ab. Nur zwischen  $\lambda = 0$  und  $\lambda = 2\mu$  kann die Wärmevertheilung in dem normalen Spektrum bedeutend von der direkt gefundenen verschieden sein. Dem entsprechend hat die Kurve, welche die Strahlung des Kohlenstoffes in der Flamme darstellt, hier ein ganz anderes Aussehen als in Fig. 1, Tafel II. Die beiden anderen punktirten Kurven geben die Wärmevertheilung im Spektrum des Rußes bei Temperaturen von ungefähr  $300^\circ C.$  und  $150^\circ C.$  Die Verschiebung des Maximums zeigt sich hier in ganz auffallender Weise, und nicht weniger der große Unterschied zwischen der Ausdehnung des Kohlenstoffspektrums und der der Gasspektren.

#### b. Versuch zur Erklärung einiger bei Heizvorrichtungen wahrgenommenen Erscheinungen.

Um die Verwendung der Flamme zu Heizzwecken im Lichte unserer gegenwärtigen Kenntniß von den Flammenerscheinungen betrachten zu können, wollen wir zunächst die beim Uebergange der Wärme von einem Körper auf einen anderen stattfindenden Vorgänge etwas näher ins Auge fassen.

Wie schon bemerkt, unterscheidet man die Energie der molekularen Wärmebewegung in translatorische, rotatorische und vibratorische. Der Kürze halber werden wir nur von translatorischer und vibratorischer Energie reden, indem wir die rotato-

---

<sup>1)</sup> Ueber die Ableitung der Energievertheilung im normalen Spektrum aus derjenigen im prismatischen Spektrum sehe man z. B. Langley, Am. Journ. of Sc. March 1884.

In Betreff auf die absolute Lage der Maxima sehe man die Note auf der vorigen Seite.



rische, von welcher überhaupt nur wenig Bestimmtes bekannt ist, in der translatorischen mit einbegriffen denken.

Wenn die Temperatur wächst, erfährt sowohl die translatorische als die vibratorische Energie eine Zunahme. Für einen gewissen gasigen Körper scheint nun einer jeden bestimmten Temperatur immer ein bestimmtes Verhältniß zwischen jenen beiden Formen der Energie zu entsprechen. Zerstört man in irgend einer Art dieses Gleichgewicht, so wird diejenige Form, welche in Folge hiervon in zu geringem Maße vorhanden ist, sofort aus der anderen ergänzt.

Ertheilt man z. B. der translatorischen Energie eines Gases, indem man es zusammenpreßt, eine Zunahme, so steigt seine Temperatur, das Gas hat die Fähigkeit erlangt, gegen seine Umgebung Wärme auszustrahlen, und zeigt somit, daß auch seine vibratorische Energie einen Zuwachs erhalten hat. Erhitzt man ein gewisses Volum eines Gases mittelst Strahlung, wodurch nur die vibratorische Energie direkt vermehrt wird, so steigt der Druck, was offenbar auf eine Zunahme der translatorischen Energie hinweist.

Wenn umgekehrt ein Gas Wärme ausstrahlt, verliert es nicht nur, was es an vibratorischer Energie mehr besitzt, als es bei der Temperatur seiner Umgebung enthalten würde, sondern zugleich trägt es auch seinen Ueberschuß an translatorischer Energie zum Theil in Form vibratorischer allmählich auf die Umgebung über. Denn sobald wegen der Ausstrahlung die vibratorische Energie nur etwas unter den der aktuellen Temperatur des Gases entsprechenden Betrag hinabgesunken ist, wird sie unmittelbar aus der translatorischen ergänzt. Ist eine glühende Gasmasse mit ihrer Umgebung gar nicht in Berührung, wie z. B. die Sonne, so muß alle Energie schließlich in Form vibratorischer den Körper verlassen.

Es giebt viele Gründe, um auch für flüssige und feste Körper den Satz aufzustellen, daß zwischen der translatorischen und der vibratorischen Energie bei jeder Temperatur ein bestimmtes Verhältniß bestehen muß, damit die Moleküle des Körpers untereinander in einem stationären Zustande seien.

Die Ausstrahlungsfähigkeit eines Körpers wird nun hauptsächlich davon abhängen, mit welcher Geschwindigkeit die verlorene vibratorische Energie aus der translatorischen ersetzt wird. Dabei sind aber molekulare Vorgänge im Spiele, von denen uns für jetzt jede bestimmte Vorstellung fehlt.

Inzwischen geht aus dem Gesagten hervor, daß jede Wärmequelle mittelst Strahlung ihren ganzen Energieüberschuß verlieren kann; Berührung ist zur Wärmeübertragung im Allgemeinen nicht erforderlich.

Natürlich wird die Erwärmung eines kalten Körpers durch einen heißen in den meisten Fällen bei direkter Berührung am schnellsten erfolgen, weil dabei die translatorische Energie unmittelbar übertragen werden kann, während außerdem die Strahlung nicht ausgeschlossen ist.

Diesem Vortheile der Heizung durch Berührung steht aber ein bedeutender Nachtheil gegenüber, wenn die Wärmequelle eine Flamme ist. Denn durch die Anwesenheit eines verhältnißmäßig kalten Körpers in einer Flamme wird der Verbrennungsprozeß beeinträchtigt. In Folge hiervon dehnt sich die Flamme aus, und wenn sie

nicht an allen Seiten durch den zu erheizenden Körper eingeschlossen ist, vermehrt schon diese Vergrößerung die Möglichkeit des Wärmeverlustes durch Strahlung nach außen. Die Abkühlung ist in vielen Fällen sogar bedeutend genug, um einen Theil des Gases dauernd unter die Verbrennungstemperatur hinabzusetzen, und dann erfolgen alle Uebelstände einer unvollkommenen Verbrennung.

Es giebt nun aber Mittel, sich gegen jene Nachteile zu verwahren. Fletcher z. B. mischt dem brennbaren Gase große Luftmengen bei, wodurch die Flamme kleiner, nichtleuchtend, und ihre Temperatur höher wird, so daß die Gegenwart des kalten Körpers die Verbrennung jedenfalls nicht mehr zu einer unvollständigen machen kann.

Nach Lodge ist indessen der in jener Weise erzielte Nutzen nicht so groß, als auf den ersten Blick erscheinen möchte, weil in der unmittelbaren Nähe der relativ kalten Fläche die eigentliche Flamme, der Sitz der chemischen Wirkung, doch nicht bestehen kann, und sich dort also eine nichtleitende Gasschicht bildet, durch welche hindurch die Flammenwärme schließlich nur mittelst Strahlung den Körper erreicht. Falls man eine wirkliche Berührung zwischen der Flamme und dem zu erheizenden Körper herbeiführen will, schlägt Lodge vor, letzteren so zu wählen, daß er weißglühend werden kann. Der Boden eines Kupferkessels z. B. müsse 3 Zoll dick sein, damit die Unterfläche über 1000° sein könne, während die obere Fläche die Temperatur des siedenden Wassers besitzt.

Wenn jedoch in der That die Flamme mit einer sehr heißen Ofenwand und glühenden Körpern in Berührung ist, so gehen andere Uebelstände daraus hervor: die Wände und das zu verarbeitende Material werden durch die Flamme, sei es auf chemischem oder mechanischem Wege, angegriffen und auf die Dauer zerstört.

Fr. Siemens hat daher die Berührung mit der Flamme ganz und gar vermieden und bei fast ausschließlicher Benutzung der Wärmestrahlung leuchtender Flammen glänzende Resultate erhalten.

Eine kritische Betrachtung von der Einrichtung der Siemens'schen Gasflammenöfen mit freier Flammenentfaltung <sup>1)</sup> liegt ganz außerhalb meiner Kompetenz und auch nicht auf dem Weg der vorliegenden Arbeit. Die Praxis scheint schon genügend dargethan zu haben, daß das neue Heizverfahren zweckmäßig und nutzbringend ist; wir wollen nur den Versuch machen, die erhaltenen günstigen Resultate aus unserer gegenwärtigen Kenntniss von den Flammenerscheinungen zu erklären.

Die Vorfechter der Berührung zwischen Flamme und Ofenwand scheinen zu glauben, daß die sogenannte „lebendige“ Flamme viel mehr Wärme abzugeben im Stande sei, als die vollständig gebildeten Verbrennungsprodukte.

---

<sup>1)</sup> Man sehe über den Gegenstand u. A.:

Fr. Siemens, Gasflammenöfen mit freier Flammenentfaltung. Civilingenieur 1884. S. 537—554.

Fr. Siemens, Die Entwicklung der Regenerativ-Ofen, Zeitschr. des Oest. Ing.- und Arch.-Ver-eins 1886. S. 27—36.

Fr. Siemens, Die Verhütung des Schornsteinrauches. Civilingenieur 1886. S. 375—390.

• O. J. Lodge, Neue Gesichtspunkte für die Anwendung der Flamme zu Heizzwecken, ibid. S. 538—543.

Julius, Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase.

Nun haben aber unsere Versuche ergeben, daß die Strahlung der nicht leuchtenden Gasflamme ausschließlich von den Verbrennungsprodukten herrührt. Wenn zwischen vibratorischer und translatorischer Energie ein bestimmtes Verhältniß besteht, dürfen wir somit behaupten, daß die ganze in der Flamme entwickelte Wärme ihren ursprünglichen Sitz doch nur in den Verbrennungsprodukten hat. Was soll es denn ausmachen, in welchem Stadium des Prozesses diese Wärme den Gasen entzogen wird, falls man nur Sorge dafür trägt, daß keine Verbrennungsprodukte den Ofen ungekühlt verlassen? Die Verbrennungsprodukte halten alle entwickelte Wärme in sich aufgespeichert, bis sie dieselbe durch Strahlung oder Berührung auf ihre Umgebung übertragen haben; aber es giebt keinen Grund zu der Voraussetzung, daß dieser Wärmeübergang in einem Stadium sehr viel leichter als im anderen vor sich gehen werde.

Wenn es deshalb darauf ankommt, in einem begrenzten Raume möglichst viel Wärme zu konzentriren, so muß man zunächst den ganzen Verbrennungsprozeß sich innerhalb jenes Raumes abspielen lassen. Dazu ist es erwünscht, alle Berührung der „lebendigen“ Flamme mit der Ofenwand zu vermeiden, damit der chemischen Wirkung kein Eintrag geschehe. Will man nun die innere Ofenwand mit Vorsprüngen und Rippen versehen, um ihre Berührungsfläche mit den Verbrennungsprodukten zu vergrößern, so wird das gewiß nicht schaden<sup>1)</sup>, wenn nur die Rippen nicht in die eigentliche Flamme hineinragen.

Die Wand und das zu verarbeitende Material nehmen in zweierlei Weise Wärme auf: 1. durch direkte Berührung mit einer Schicht von Verbrennungsprodukten, deren Dicke ungefähr gleich der mittleren Weglänge der Moleküle sein dürfte, und 2. durch die Strahlung der ganzen den Ofenraum ausfüllenden Gasmasse.

Der zweite Vortheil des Siemens'schen Verfahrens besteht nun darin, daß mit leuchtenden Flammen gearbeitet wird, wodurch die vermittelt Strahlung übertragene Wärme bedeutend zunimmt und also ein größerer Theil der Gesamtwärme, ohne Vermittelung der Regeneratoren, sofort im Heizraume nutzbar gemacht wird.

Da nämlich eine ganz bestimmte, von der Qualität und Quantität des verzehrten Brennmaterials abhängende Wärmemenge produziert wird, müssen die Verbrennungsprodukte der leuchtenden Flamme, *ceteris paribus*, weniger heiß sein als diejenige der nichtleuchtenden Flamme.

Denn falls glühender Kohlenstoff in der Flamme vorhanden ist, giebt dieselbe bekanntlich viel mehr Wärme in Form von Strahlung aus, und die Energie der Kohlenstoffstrahlung bleibt in dem Verbrennungsraum; sie möge öfters gegen die Wände

---

<sup>1)</sup> Wenn die von Siemens gehegte Meinung, daß das Eintreten von Dissoziation der Verbrennungsprodukte hauptsächlich dem Einflusse der festen Wände zuzuschreiben sei, richtig ist, so muß allerdings die Vergrößerung der Berührungsfläche die Dissoziation fördern. Großen Nachtheil kann dies aber bei freier Flammenentfaltung nicht herbeiführen. Denn erstens wird, nach den bisherigen Beobachtungen über jenes Phänomen, die Dissoziationsspannung bei der mittleren Temperatur des Ofens nicht sehr bedeutend sein können, und zweitens kommt die in Folge der Dissoziation verlorene Energie der Wärmebewegung nachher doch wahrscheinlich größten Theils wieder zum Vorschein, weil die Temperatur der Regeneratoren immer noch hoch genug ist, um die Wiedervereinigung der dissoziierten Gase zu ermöglichen. Jedenfalls steht, wenn die Rippen nicht allzu schlechte Wärmeleiter sind, dem zweifelhaften Verluste ein sicherer Gewinn gegenüber.

zurückgeworfen werden, schließlich wird sie doch absorbiert, da die gasigen Verbrennungsprodukte für die Kohlenstoffstrahlung sehr diatherman sind und deren Energie also nicht aufnehmen und mitführen können.

Es geht somit beim Siemens'schen Verfahren weniger Wärme in die Regeneratoren, während ein größerer Theil in dem Heizraume bleibt; und dies kann nur vorthellhaft sein, denn obwohl die in den Regeneratoren hinterlassene Wärme schließlich wieder mit der Verbrennungsluft in den Heizraum gerathen soll, so erfolgt dies doch nicht ohne erheblichen Verlust, weil die Regeneratoren durch Leitung und Strahlung Wärme nach außen verlieren.

Aus den Ergebnissen unserer Versuche erhellt ferner auch, weshalb die Kohlenstoffstrahlung so viel leichter als die Strahlung der glühenden Gase von den meisten festen und flüssigen Körpern absorbiert wird.

Denken wir uns ein Bündel Wärmestrahlen von einer bestimmten Wellenlänge, sozusagen ein „monochromatisches“ Bündel. Dieses kann in einem Körper, den es trifft, nur die synchronen Schwingungen unmittelbar verstärken. Fehlen letztere, d. i. sind alle Moleküle des Körpers zu jenen Schwingungen unfähig, so werden die Strahlen durchgelassen oder zurückgeworfen und der Körper erhitzt sich nicht. Im entgegengesetzten Falle steigt seine Temperatur, alle ihm eigenthümlichen Schwingungsarten werden stärker und es zeigt sich also, daß, während Strahlen von einer ganz bestimmten Periode absorbiert werden, die betreffende Energie durch einen gewissen Leitungsprozeß sich über die verschiedenen Schwingungsarten aller Moleküle des Körpers vertheilt.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß die Temperaturerhöhung des bestrahlten Körpers schneller erfolgen wird, wenn die ihm dargebotenen Schwingungen verschiedenfarbig sind, das heißt, wenn der immer eine merkliche Zeit in Anspruch nehmende Leitungsprozeß gleichsam an verschiedenen Punkten gleichzeitig anfängt. Die Strahlung der glühenden Kohlentheilchen, welche sich über einen viel größeren Theil des Spektrums erstreckt als die Strahlung der gasigen Verbrennungsprodukte, wird sich also im Allgemeinen weit besser als letztere zur Erwärmung eines festen oder flüssigen Körpers eignen.

Allerdings ist es auch gar nicht gleichgültig, an welcher Stelle im Spektrum das Maximum des zur Heizung benutzten vielfarbigen Strahlenbündels liegt. Am vorthellhaftesten würde es ohne Zweifel sein, wenn jenes Maximum mit dem Gipfel der Absorptionskurve des zu erhitzenden Körpers zusammenfiel. Um ein Heizverfahren von höchster Vortrefflichkeit zu erzielen, sollte man also die Wärmevertheilung im Flammenspektrum willkürlich wählen und der selektiven Absorption des zu verarbeitenden Materials anpassen können. Dazu fehlen uns aber bis jetzt nicht nur die Mittel, sondern auch die erforderlichen Kenntnisse. Ein ausführliches Studium der selektiven Wärmeabsorption aller derjenigen Substanzen, welche in Flammöfen erhitzt werden müssen, wird gewiß seinen Nutzen bringen; und daß es unmöglich sein sollte, zweckmäßigeres Brennmaterial als das bis heute verwendete aufzufinden, läßt sich im Voraus nicht behaupten.

Für den Augenblick müssen wir uns indessen mit den Kohlenwasserstoffen als Brennmaterial begnügen. Nur empfiehlt es sich, die einstweilige Ausscheidung freien Kohlenstoffes in der Flamme in jeder Weise zu fördern, damit die Mannigfaltigkeit der Schwingungen und das Ausstrahlungsvermögen möglichst groß sei. Welche Mittel zur Erreichung jenes Zieles am meisten in Betracht kommen, ist eine technische Frage, auf die ich nicht näher eingehen will. Die Männer der Praxis müssen entscheiden, ob es z. B. ausführbar und zweckmäßig sei, die Luftföhse nicht über oder unter den Gasföhsen, sondern ringförmig um letztere herum münden zu lassen. Dadurch entsteht vielleicht ein größerer Raum, wo der Kohlenstoff nur glühen und nicht verbrennen kann. Möglicher Weise empfiehlt es sich auch, das Gas zu karbonisiren oder sogar Chlor zuzuleiten, falls man sich vor Salzsäurebildung nicht zu scheuen braucht.

Einen weiteren, vielleicht den größten Vortheil der Heizung mittelst freier Flamme beschreibt Fr. Siemens selbst mit folgenden Worten<sup>1)</sup>:

„Die nachtheilige zerstörende Wirkung der aktiven Flamme wird vollständig beseitigt und daher eine wesentlich längere Dauer des Ofens, der Häfen oder Muffeln und eine beträchtlich bessere Qualität des verarbeiteten Materials erreicht.“

Während also die eigentliche Flamme die Körper, mit welchen sie in unmittelbarer Berührung ist, angreift und auf die Dauer verdirbt, besitzen die aus der Flamme getretenen Verbrennungsprodukte jene schädliche Eigenschaft in erheblich geringerem Grade. Zum Theil dürfte dies davon herrühren, daß die mittlere Temperatur der Flamme etwas höher als die der Verbrennungsprodukte ist; jener gewiß nicht sehr große Unterschied reicht aber nicht aus, die erhebliche Verschiedenheit der Wirkung der „aktiven“ und der „neutralen“ Flamme genügend zu erklären. Es muß noch eine andere charakteristische Differenz zwischen den beiden Stadien des Verbrennungsprozesses vorhanden sein.

Man hat sich die in chemischer Reaktion begriffenen Atome und Moleküle als in einem besonders erregten Zustande befindlich vorgestellt, wobei dieselben mehr als sonst sich blitzartig gegeneinander bewegen. Es scheint indessen aus unseren Beobachtungen hervorzugehen, daß nur die Verbrennungsprodukte eine sehr große kinetische Energie besitzen, denn nur diese strahlen eine beträchtliche Wärmemenge aus. Wenn wir immer voraussetzen, daß zwischen translatorischer und vibratorischer Energie ein bestimmtes Verhältniß bestehen muß, können wir aus der Abwesenheit der den unverbrannten Gasen eigenthümlichen Schwingungen im Wärmespektrum schließen, daß die Moleküle jener Gase nicht in besonders starker Bewegung begriffen sind. Es ist also nicht die Reaktion an und für sich mit einer heftigen Erregung verknüpft, sondern die Verbrennungsprodukte besitzen unmittelbar nach ihrer Bildung einen Ueberschuß an Wärmebewegung. Das Wärmespektrum der Verbrennungsprodukte, welche die Flamme schon verlassen haben, ist von demjenigen der aktiven Bunsen'schen Flamme oder des dunklen Theiles einer Leuchtflamme nicht wesentlich verschieden.

<sup>1)</sup> Zeitschr. Oest. Ing.- u. Arch.-Vereins 1886. S. 32.

In der Natur der Wärmebewegungen liegt also der Unterschied zwischen aktiver und neutraler Flamme höchstwahrscheinlich nicht. Dafs die mittlere Temperatur der letzteren etwas niedriger ist, reicht, wie schon bemerkt, zur Erklärung der großen Wirkungsdivergenz nicht aus. Worin soll denn nun der unverkennbare charakteristische Unterschied zwischen den beiden Flammenstadien bestehen?

Ich glaube, derselbe ist nur darin zu suchen, dafs in der aktiven Flamme ein Theil der Moleküle (nämlich die, welche eben gebildet sind) eine außerordentlich hohe Temperatur besitzen, während neben denselben noch unverbrannte Gastheilchen von relativ sehr niedriger Temperatur vorhanden sind, so dafs der mittlere Wärmegrad denjenigen der neutralen Flamme nicht sehr weit zu übersteigen braucht. In letzterer aber haben sich jene großen lokalen Unterschiede zum Theil ausgeglichen, und während also die beiden Flammenstadien, was die Natur ihrer Bewegungen und die Hauptperioden ihrer Schwingungen anbetrifft, fast identisch sind, weichen sie von einander ab in der Vertheilung der Energie über die einzelnen Moleküle.

Da in der freien Flamme die Bildungswärme des Wassers und der Kohlensäure (mit Rücksicht auf die Zersetzungsenergie der Kohlenwasserstoffe) vollständig zu Tage tritt, ist man wohl zu der Annahme genöthigt, dafs jedes  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{CO}_2$ -Molekül die theoretische Verbrennungstemperatur, wenn auch eine sehr kurze Zeit, wirklich besessen hat. Temperaturen von 6000 bis 7000° C. kommen also stellenweise in der aktiven Flamme vor, nicht aber in der neutralen, wo der chemische Prozeß schon beendet ist.

Aus dieser Annahme läßt sich z. B. erklären, dafs die aktive Flamme, auch wenn sie nur glühende Gase enthält, sichtbar ist, die neutrale nicht. Nur im ersten Momente ihres Daseins besitzen die Wasser- und Kohlensäuremoleküle eine Temperatur, welche hoch genug ist, um auch ihren Schwingungen von kürzerer, dem sichtbaren Spektrum angehöriger Periode eine merkbare Intensität zu verleihen. Wir sehen somit nur die eben gebildeten Moleküle jener Gase.

Wenden wir jetzt den Vorgängen bei der Berührung zwischen Flamme und Ofenwand wiederum unsere Aufmerksamkeit zu.

Wenn die sehr heißen Moleküle der aktiven Flamme ganz nahe an die Wand treten, werden sie nicht nur durch direkten Stoß einen großen Theil ihrer translatorischen Energie auf eine verhältnißmäßig kleine Anzahl Moleküle des festen Körpers übertragen, sondern auch ihre nach allen Richtungen gleichmäßig ausgestrahlte vibratorische Energie wird einige wenige „Mitschwinger“ in der festen Wand ganz besonders erregen. Denn von einem sehr kleinen Flächenelemente der Wand wird beinahe die Hälfte der vibratorischen Energie eines nahe liegenden Gasmoleküls aufgefangen, während die andere Hälfte sich im ganzen Verbrennungsraume zerstreut. In der erhitzten Fläche wird also in jedem Augenblicke eine relativ beschränkte Zahl von Theilchen durch Stoß und Strahlung sehr viel stärker erwärmt, als der mittleren Temperatur des Ofens entspricht. Daraus läßt sich leicht erklären, dafs die fortwährende Berührung von der Ofenwand und dem zu verarbeitenden Materiale mit der aktiven Flamme schließlich erstere verderben muß, indem die überhitzten Moleküle

jener Körper, zumal wenn dieselben schlechte Wärmeleiter sind, aus dem Verbande herauspringen, vielleicht auch chemisch zerfallen und so den Zusammenhang lockern.

Bei freier Flammenentfaltung macht sich dieser Uebelstand nicht geltend, weil die Strahlung der hoch erhitzten Gasmoleküle wegen des größeren Abstandes zwischen Flamme und Wand sich viel gleichmäßiger über letztere vertheilt und weil die Wirkung des direkten Stoßes ganz ausgeschlossen ist. Die Berührung mit den im neutralen Stadium befindlichen Wasser- und Kohlensäuremolekülen muß für feste und flüssige Körper viel weniger schädlich sein, weil dabei solche großen, lokalen Temperaturunterschiede gar nicht vorkommen.

---

### Nachschrift.

Als ich nach Abschluß vorliegender Arbeit (Dezember 1888) im letzten Frühjahr meine Steinsalzpräparate zu neuen Experimenten frisch aufpolirt hatte, zeigten sich dieselben von so guter Qualität, daß man bei genügend engem Spalte die beiden Natriumlinien deutlich getrennt sah. Dies veranlaßte mich, mit möglichst großer Sorgfalt die in der Note auf Seite 78 erwähnte Koinzidenz der Ausstrahlungsmaxima des Wassergases und der Kohlensäure mit den Absorptionsbanden X und Y im Sonnenspektrum näher zu prüfen.

Der brechende Winkel des Prismas sowie die Brechungsexponente einiger Linien wurden auf's Neue gemessen, und die Dispersionskurve auf Grund der Langley'schen Wellenlängebestimmungen dementsprechend konstruirt.

Bei der Ausmessung des Wärmespektrums einer Bunsen'schen Flamme erschien jetzt das Emissionsmaximum des Wassergases mit der Minimalablenkung  $39^{\circ} 15' 20''$ , das Maximum der Kohlensäure mit der Ablenkung  $38^{\circ} 54' 20''$ .

Die Dispersionskurve ergab dann für

die Wellenlänge der Wassergasstrahlung  $\lambda = 2,61 \mu$

die Wellenlänge der Kohlensäurestrahlung  $\lambda = 4,32 \mu$ ,

und da die Banden X und Y des Sonnenspektrums sich nach Langley

X etwa von  $2,57 \mu$  bis  $2,67 \mu$ ,

Y von  $4,15 \mu$  bis  $4,45 \mu$

erstrecken, so kann man, mit Rücksicht auf die Genauigkeitsgrenzen der Beobachtungsmethode wohl kaum eine bessere Koinzidenz erwarten.























APR 24 1961



